

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIOMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
In Göttingen In Frankfurt a. M.

Mit einer Tafel



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 1. November 1928

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
WILHELM KLEMM, WOLDEMAR TILK und SIGELIN v. MÜLLENHEIM: Dilatometrische Messung der Wärmeausdehnung zersetzlicher kristallisierter Salze. Mit 8 Figuren im Text. (10. August 1928.)	1
WILHELM BILTZ und FRITZ MEYER: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 47. Über die Verwandtschaft von Quecksilber zu einigen Metallen. Mit 6 Figuren im Text. (6. August 1928.)	23
G. TAMMANN und A. SWORYKIN: Zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens. (6. September 1928.)	46
WILHELM BILTZ und CURT FENDIUS: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 48. Die Bildungswärmen von UCl_4 , UCl_3 und UO_3 . (6. August 1928.)	49
A. THIEL und W. SPRINGEMANN: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 13. Mitteilung. Über Lösungsmittelfehler. I: Der Alkoholfehler des Methyloange und verwandter Azo-Indikatoren. Mit 2 Figuren im Text. (25. August 1928.)	64
WERNER FISCHER und WILHELM BILTZ: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 49. Über die Verwandtschaft von Chlor und anderen Halogenen zum Golde. Mit 7 Figuren im Text. (6. August 1928.)	81
A. THIEL und W. SPRINGEMANN: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 14. Mitteilung. Eine neue Fehlerquelle bei colorimetrischen Messungen: Der „Lichtfehler“ einiger Azo-Indikatoren in Gegenwart organischer Lösungsmittel. (25. August 1928.)	112
WILHELM BILTZ, WERNER FISCHER und ROBERT JUZA: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 50. Über die pneumatolytische Überführung von Gold durch Chlor. Mit 5 Figuren im Text. (6. August 1928.)	121
G. TAMMANN, A. HEINZEL und F. LAASS: Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen in Cadmium und Kupfer. Mit 2 Figuren im Text. (6. September 1928.)	143
G. TAMMANN und A. HEINZEL: Zur Bestimmung der Löslichkeitskurven von Mischkristallen bei kleinen Konzentrationen und die Verlagerung der Zwischensubstanz beim Erhitzen. Mit 6 Figuren im Text. (6. September 1928.)	147
G. TAMMANN und W. SALZE: Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen im Eisen. Mit 3 Figuren im Text. (6. September 1928.)	152
LENNART SMITH: Über die Hydrolyse des Zinnchlorids und der Chlorostannate. (Kap. 2, 3 und 4a gemeinsam mit ARVID PERSSON.) Mit einer Kurventafel im Text. (17. August 1928.)	155
WILHELM KLEMM und JOACHIM ROCKSTROH: Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. I. Beiträge zur Kenntnis der Samariumhalogenide. Mit 5 Figuren im Text. (10. August 1928.)	181
W. HEIKE und F. WESTERHOLT: Über die Goldlegierung 750/2. Ihr Verhalten nach Kaltreckung und Glühung. Mit 3 Figuren im Text. (3. August 1923.)	200
ERICH MÜLLER: Zur Valenztheorie des Bors und die Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs. (27. Juli 1928.)	205
ROBERT SCHWARZ und HERMANN GIESE: Über die Peroxyde des Titans, Zirkons, Hafniums und Thoriums. (11. September 1928.)	209
E. WENDEHORST: Molybdänsäure-Selensäure. (12. September 1928.)	233
ROBERT SCHWARZ: Über die Silicophosphorsäure. Mit einer Figur im Text. (11. September 1928.)	236
V. ČUPR und H. ŠALANSKÝ: Hydrate von Berylliumhalogeniden. Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel. (11. Juli 1928.)	241
OTTO RUFF und ERNST ASCHER, mit Unterstützung durch die Herren JOSEPH FISCHER und FRIEDRICH LAASS: Das Chlorfluorid. Mit 2 Figuren im Text. (11. September 1928.)	258
A. MICKWITZ: Selenzellen als Colorimeter. II. Mitteilung. Mit 2 Figuren im Text. (3. September 1928.)	271
KARL GEBÄUER: Über Cadmiumacetylde. (15. September 1928.)	283
FR. SCHIMMEL: Löslichkeiten und Umwandlungspunkte der Eisenchlorhydrhydrate in wäßriger Lösung. Mit 2 Figuren im Text. (21. September 1928.)	285

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Hundertsechundsiebzigster Band

Mit 85 Figuren im Text und einer Tafel



1

9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Zeitschrift

organische und allgemeine
Chemie



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1—3.

Ausgegeben am 1. November 1928.

	Seite
WILHELM KLEMM, WOLDEMAR TILK und SIGELIN v. MÜLLENHEIM: Dilatometrische Messung der Wärmeausdehnung zersetzlicher kristallisierter Salze. Mit 8 Figuren im Text. (10. August 1928.)	1
WILHELM BILTZ und FRITZ MEYER: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 47. Über die Verwandtschaft von Quecksilber zu einigen Metallen. Mit 6 Figuren im Text. (6. August 1928.)	23
G. TAMMANN und A. SWORYKIN: Zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens. (6. September 1928.)	46
WILHELM BILTZ und CURT FENDIUS: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 48. Die Bildungswärmen von UCl_4 , UCl_3 und UO_3 . (6. August 1928.)	49
A. THIEL und W. SPRINGEMANN: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 13. Mitteilung. Über Lösungsmittelfehler. I: Der Alkoholfehler des Methylorange und verwandter Azo-Indikatoren. Mit 2 Figuren im Text. (25. August 1928.)	64
WERNER FISCHER und WILHELM BILTZ: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 49. Über die Verwandtschaft von Chlor und anderen Halogenen zum Golde. Mit 7 Figuren im Text. (6. August 1928.)	81
A. THIEL und W. SPRINGEMANN: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 14. Mitteilung. Eine neue Fehlerquelle bei colorimetrischen Messungen: Der „Lichtfehler“ einiger Azo-Indikatoren in Gegenwart organischer Lösungsmittel. (25. August 1928.)	112
WILHELM BILTZ, WERNER FISCHER und ROBERT JUZA: Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 50. Über die pneumatolytische Überführung von Gold durch Chlor. Mit 5 Figuren im Text. (6. August 1928.)	121
G. TAMMANN, A. HEINZEL und F. LAASS: Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen in Cadmium und Kupfer. Mit 2 Figuren im Text. (6. September 1928.)	143
G. TAMMANN und A. HEINZEL: Zur Bestimmung der Löslichkeitskurven von Mischkristallen bei kleinen Konzentrationen und die Verlagerung der Zwischensubstanz beim Erhitzen. Mit 6 Figuren im Text. (6. September 1928.)	147
G. TAMMANN und W. SALGE: Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen im Eisen. Mit 3 Figuren im Text. (6. September 1928.)	152
LENNART SMITH: Über die Hydrolyse des Zinnchlorids und der Chlorstannate. (Kap. 2, 3 und 4a gemeinsam mit ARVID PERSSON.) Mit einer Kurventafel im Text. (17. August 1928.)	155
WILHELM KLEMM und JOACHIM ROCKSTROH: Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. I. Beiträge zur Kenntnis der Samariumhalogenide. Mit 5 Figuren im Text. (10. August 1928.)	181
W. HEIKE und F. WESTERHOLT: Über die Goldlegierung 750/2. Ihr Verhalten nach Kaltreckung und Glühung. Mit 3 Figuren im Text. (3. August 1928.)	200

	Seite
ERICH MÜLLER: Zur Valenztheorie des Bors und die Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs. (27. Juli 1928.)	205
ROBERT SCHWARZ und HERMANN GIESE: Über die Peroxyde des Titans, Zirkons, Hafniums und Thoriums. (11. September 1928.)	209
E. WENDEHORST: Molybdänsäure-Selensäure. (12. September 1928.)	233
ROBERT SCHWARZ: Über die Silicophosphorsäure. Mit einer Figur im Text. (11. September 1928.)	236
V. ČUPR und H. ŠALANSKÝ: Hydrate von Berylliumhalogeniden. Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel. (11. Juli 1928.)	241
OTTO RUFF und ERNST ASCHER, mit Unterstützung durch die Herren JOSEPH FISCHER und FRIEDRICH LAASS: Das Chlorfluorid. Mit 2 Figuren im Text. (11. September 1928.)	258
A. MICKWITZ: Selenzellen als Colorimeter. II. Mitteilung. Mit 2 Figuren im Text. (3. September 1928.)	271
KARL GEBAUER: Über Cadmiumacetylde. (15. September 1928.)	283
FR. SCHIMMEL: Löslichkeiten und Umwandlungspunkte der Eisenchlorürhydrate in wäßriger Lösung. Mit 2 Figuren im Text. (21. September 1928.)	285

Heft 4.

Ausgegeben am 17. November 1928.

RICHARD LORENZ und JAMES WOOLCOCK: Zur Kenntnis der Zersetzungsdrucke von Nitriden. Mit 7 Figuren im Text. (30. August 1928.)	289
E. ELÖD und E. ACKER: Das quaternäre System $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ (bzw. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--H}_2\text{O}$ bei 25° C. Mit 4 Figuren im Text. (2. August 1928.)	305
R. FRICKE und K. MEYRING: Beiträge zur Chemie des Galliums. II. Mit 5 Figuren im Text. (12. September 1928.)	325
H. v. WARTENBERG, H. LINDE, R. JUNG. Schmelzdiagramm höchstfeuerfester Oxyde. Mit 6 Figuren im Text. (24. August 1928.)	349
A. GUTBIER† und HORST-RUDOLF BARFUSS-KNOCHENDÖPPEL. Zur Kenntnis des Systems Zinkoxyd-Wasser. (12. September 1928.)	363
A. K. BHATTACHARYA und N. R. DHAR: Energetik, Quantenwirkung und Temperaturkoeffizienten einiger photochemischer Reaktionen bei Strahlungen verschiedener Frequenz. (4. Juni 1928.)	372
F. KRAUSS und G. SCHRADER: Beiträge zur Kenntnis der Oxyde des Rutheniums und Osmiums. (28. August 1928.)	385
A. KRAUSE: Über die Umwandlung des Ortho-Ferrioxydhydrats in Meta-Ferrioxydhydrat. (22. September 1928.)	398
A. THIEL und E. HORN: Die Dielektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen des Methylorange sowie des Helianthins und anderer Ampholyte. Mit 3 Figuren im Text. (21. September 1928.)	403
D. G. R. BONNELL: Über Gele der Tonerde. Mit 2 Figuren im Text. (18. September 1928.)	416
A. HORNIG: Zur Kenntnis des Zerfalls von Trithionatlösungen. (4. Oktober 1928.)	423

Dilatometrische Messung der Wärmeausdehnung zersetzlicher kristallisierter Salze.¹⁾

VON WILHELM KLEMM, WOLDEMAR TILK U. SIGELIN V. MÜLLENHEIM.²⁾

Mit 8 Figuren im Text.

Inhaltsübersicht. I. Das Meßverfahren: Gefäßmaterial. S. 3. — Meßcapillaren. S. 3. — Füllung. S. 3. — Quecksilberfüllung. S. 4. — Vorbehandlung. S. 5. — Durchführung der Messung. S. 6. — Meßgenauigkeit. S. 7. — II. Darstellung der Präparate und Durchführung der Messungen: 1. Organische Substanzen. S. 9. — 2. KCl, BaCl₂, LaCl₃. S. 9. — 3. CuCl, CuBr, CuJ, TiCl, TiBr, PbCl₂, PbJ₂, CdJ₂, HgCl. S. 12. — 4. ZnF₂, CdF₂, MgF₂. S. 13. — 5. AlCl₃, AlBr₃, AlJ₃, BiCl₃, SbCl₃. S. 14. — 6. TiBr₄, TiJ₄. S. 15. — 7. BeCl₂, ZnCl₂, CdCl₂. S. 16. — 8. MgCl₂, CaCl₂, CaJ₂. S. 16. — 9. ThCl₄. S. 17. — 10. ZrCl₄. S. 17. — 11. LiOH, NaOH, KOH. S. 17. — III. Dichtebestimmungen S. 19.

Die Bestimmung des Wärmeausdehnungskoeffizienten kann entweder durch Messung der linearen Ausdehnung in den verschiedenen Kristallrichtungen erfolgen — direkte Messung; Methode von FIZEAU; röntgenographisch³⁾ — oder durch Ermittlung der kubischen Ausdehnung, sei es durch Bestimmung der Dichte bei verschiedenen Temperaturen oder durch dilatometrische Methoden. Die Messung der linearen Ausdehnung wird stets anzustreben sein; mit Ausnahme des röntgenographischen Verfahrens, das bei weiterer Ausgestaltung besonders aussichtsreich erscheint, verlangen jedoch die übrigen bisher ausgearbeiteten Methoden zur Bestimmung des

¹⁾ Der vorliegende Bericht enthält nur die Beschreibung der Versuche über die Auswertung vgl. Z. Elektrochem. 34 (1928), 523; vgl. ferner das Referat Z. angew. Chem. 41 (1928), 32; eine erste Anwendung der Methode (Aluminiumchlorid) ist in einer zum 50. Geburtstage von W. BILTZ, herausgegebenen Festschrift (Hannover 1927) von W. KLEMM gegeben.

²⁾ Über den Anteil der Verfasser an dieser Untersuchung sei bemerkt, daß die Messungen an den Halogeniden der Hauptgruppen und an organischen Stoffen von W. TILK (Diplomarbeit, Hannover 1928), die an den Halogeniden der Nebengruppen und Alkalihydroxyden von S. v. MÜLLENHEIM (Diplomarbeit, Hannover 1928) ausgeführt sind. KCl, BaCl₂, TiCl, MgF₂ sind von dem Unterzeichneten gemessen.

W. KLEMM.

³⁾ K. BECKER, Z. Physik 40 (1927), 37.

linearen Koeffizienten große, wohlausgebildete Kristalle¹⁾, deren Darstellung in vielen Fällen noch nicht geglückt ist. Aus Dichtebestimmungen läßt sich der kubische Ausdehnungskoeffizient α nur dann einigermaßen genau gewinnen, wenn man die Genauigkeit der Dichtemessung sehr hoch treibt; HENGLEIN²⁾ konnte so die α -Werte der Alkalimetallhalogenide zwischen 0 und -180° auf etwa 4% bestimmen.³⁾ Eine dilatometrische Methode hat gegenüber der Bestimmung aus Dichtemessungen den Vorteil, daß sie auch bei weniger anspruchsvollen Anordnungen hinreichend genaue Werte liefert und daß der Gang der thermischen Ausdehnung wiedergegeben wird und sich so eventuelle Modifikationsänderungen bei der Messung bemerkbar machen.

I. Das Meßverfahren.

Eine dilatometrische Methode erschien daher besonders geeignet. Als Füllflüssigkeit wurde aus naheliegenden Gründen Quecksilber gewählt. Es gestattet, Messungen im Bereich von -38 bis 200° — vermutlich auch bei noch höheren Temperaturen — auszuführen.

Zur Messung verfuhr man so, daß die Substanz ($4-12\text{ cm}^3$) als aus dem Schmelzfluß erstarrte Brocken⁴⁾ in ein zylindrisches Glaskölbchen von $10-20\text{ cm}^3$ Inhalt gebracht wurde, an dessen oberen Teil ein Meßröhrchen angeschmolzen war. Dieses Meßgefäß wurde auf etwa $0,001\text{ mm Hg}$ evakuiert und im Vakuum fett- und luftfreies frisch destilliertes Quecksilber eingefüllt. Das so vorbereitete Gerät wurde in einem Flüssigkeitsbade erwärmt und bei verschiedenen Temperaturen der Stand des Quecksilbermeniskus in der Capillare notiert. Die Ausdehnung der Substanz selbst ergab sich dann als Differenz zwischen der beobachteten Volumänderung und der von Quecksilber und Glas. Nach grundsätzlich gleichen

¹⁾ Das Anschleifen eines aus der Schmelze erstarrten polykristallinen Präparates genügt nicht; man kann dabei, wie das Beispiel des metallischen Zinks zeigt, ganz fehlerhafte Werte erhalten (vgl. W. GUERTLER, Handb. d. Metallogr., Bd. II, 2. Teil, 5. Abschn. (1926), 151). Bei hygroskopischen Salzen kommt ein Anschleifen so wie so kaum in Frage.

²⁾ F. A. HENGLEIN, Z. phys. Chem. 115 (1925); 117 (1925), 285.

³⁾ Die Bestimmungen von G. P. BAXTER u. C. C. WALLACE, Journ. Amer. Chem. Soc. 38 (1916), 259 und von G. P. BAXTER u. C. F. HAWKINS, Journ. Amer. Chem. Soc. 38 (1916), 266 enthalten dagegen Fehler bis zu 40%!

⁴⁾ Nur bei HgCl benutzte man Pastillen, die mit einer Handpresse hergestellt wurden.

Methoden — aber mit anderen Füllflüssigkeiten, Wasser, Toluol, Erdöl usw. — haben bereits früher gearbeitet: KOPP¹⁾, HAGEN²⁾, HACKSPIL³⁾; WÜRSCHMIDT⁴⁾ benutzte ebenfalls Hg.

Über Einzelheiten der Durchführung sei folgendes bemerkt.

Vorbereitung zur Messung.

Gefäßmaterial.

Anzustreben war ein Gefäßmaterial, dessen Ausdehnungskoeffizient klein und sicher bekannt war und das keine thermischen Nachwirkungen zeigte — also etwa Quarzglas oder Thermometerglas 59^{III} oder 16^{III}. Da aber in vielen Fällen die umfangreiche Darstellungs- und Reinigungsapparatur mit dem Dilatometergefäß verschmolzen werden mußte, verwendete man Quarzglas nur dann, wenn es für die Darstellung der Halogenide notwendig war (BeCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , CaJ_2 , LaCl_3 , ThCl_4); für ZrCl_4 benutzte man Kaliglas. In allen anderen Fällen verwendete man Dilatometer aus gewöhnlichem Thüringer Glas, so daß Gasreinigungsapparatur usw. bequem angeschmolzen werden konnte. Irgendwelche Nachteile durch thermische Nachwirkungen usw. zeigten sich innerhalb der angestrebten Genauigkeitsgrenze nicht.

Der Ausdehnungskoeffizient von Quarzglas ist bekannt und zudem so klein, daß seine Berücksichtigung nur eine unerhebliche Korrektur ausmachte. Der Ausdehnungskoeffizient der benutzten Röhren aus Kali- und Thüringer Glas wurde dadurch bestimmt, daß man Dilatometer aus den betreffenden Glasarten nur mit Quecksilber füllte und den Meniskusstand bei verschiedenen Temperaturen bestimmte. Als mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 20 und 180° ergaben verschiedene Bestimmungen für Kaliglas $12 \cdot 10^{-6}$, für Thüringer Glas 28,5 bis $29 \cdot 10^{-6}$.

Meßcapillaren.

Die benutzten Capillaren waren mit Skalenteilung versehen. Sie wurden mit Quecksilber ausgewogen und die erhaltenen Werte in Eichkurven zusammengestellt. Die Glascapillaren waren in 0,01 cm³ geteilt, Entfernung der Teilstriche voneinander ungefähr 0,2 cm, so daß 0,001 cm³ mit einiger Sicherheit geschätzt werden konnten. Die Quarzcapillaren waren etwas enger, auch lagen die einzelnen Teilstriche näher beieinander ($\sim 0,1$ cm); ein Teilstrich entsprach $\sim 0,004$ cm³, so daß die Ablesung etwas genauer war. Die nur einmal benutzte Kaliglascapillare war noch etwas enger.

Füllung.

Bei Substanzen, die an der Luft eingefüllt werden konnten, blieb das Gefäß (vgl. Fig. 1) zunächst offen und wurde erst nach Einbringen der vorher gewogenen Substanz bei α , also am Boden, zugeschmolzen. Die Wägung der Substanz, wie später die des eingefüllten Hg, erfolgte auf 0,05 g.

¹⁾ KOPP, Ann. 93 (1855), 129.

²⁾ HAGEN, Wiedemanns Ann. 19 (1883), 436.

³⁾ HACKSPIL, Compt. rend. 152 (1911), 261.

⁴⁾ WÜRSCHMIDT, Z. Metallkunde 13 (1921), 1.

Handelte es sich um hygroskopische Substanzen, deren Einfüllen an der Luft untunlich war, so wurde das Dilatometer an die Darstellungsapparatur angeschmolzen, das Präparat in indifferenter Atmosphäre oder im Vakuum übergeschmolzen bzw. eindestilliert und dann bei *a* und *b* abgeschmolzen (vgl. Fig. 2 A). Hier wurde die Substanzmenge so bestimmt, daß zunächst das mit Schliffstopfen versehene Dilatometer + Substanz gewogen wurde; nach beendeter Messung sprengte man die untere Spitze ab, löste das Präparat heraus und wog das leere Glasgerät zurück.

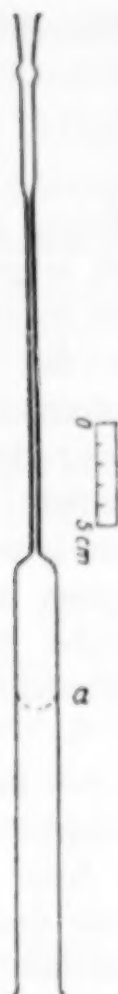


Fig. 1.

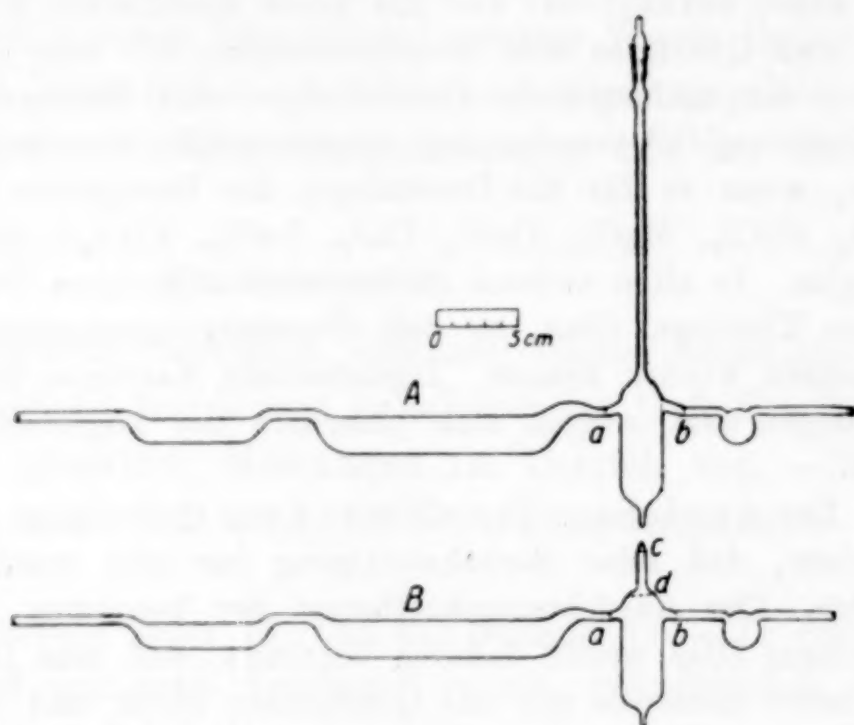


Fig. 2.

Gelegentlich ergab sich bei dieser Anordnung beim Eindestillieren ein Übelstand: Bei vielen Präparaten kondensierte sich etwas Substanz in den Meßröhrchen; beim Versuch, dieses Kondensat durch Erhitzen zu entfernen, blieben manchmal geringe Rückstände, so daß nicht sicher war, ob die Eichung der Capillare noch gültig war. Man zog daher bei späteren Versuchen vor, nur den unteren Teil des Dilatometergefäßes in die Darstellungsapparatur einzuschmelzen (Fig. 2 B); nach dem Abschmelzen bei *a* und *b* wurde dann *c* abgesprengt, mittels eines kurzen Stücks Vakuumschlauch mit der Quecksilbereinfüllapparatur verbunden, evakuiert und eine vorläufige Quecksilberfüllung (etwa bis *d*) vorgenommen. Jetzt konnte, da die Substanz geschützt war, die Meßcapillare bei *c* angeschmolzen werden. Darauf wurde erneut evakuiert und das fehlende Quecksilber nachgefüllt.

Quecksilberfüllung.

Um fettfreies, reines und trockenes Quecksilber einzufüllen, bediente man sich folgender Anordnung: Das Dilatometer wurde mit einem, nur im oberen Teil gefetteten Schliff mit der Einfüllapparatur verbunden (Fig. 3). Diese bestand aus einer Quecksilberdampfstrahlpumpe mit Vorpumpe und Manometer (A), einer Quecksilberdestillationseinrichtung (B), die im Wasserstrahlvakuum arbeitete, und der eigentlichen Füllvorrichtung (C). Zunächst wurde von B aus

bei geschlossenem Hahn *d* evakuiert und Quecksilber nach *C* überdestilliert; sobald sich genügend angesammelt hatte, wurde *d* geöffnet und die Verbindung zum Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} mm) hergestellt. Das Quecksilber stieg dann in dem rechten Schenkel von *C*, bis die Druckdifferenz von Wasserstrahl- und Hochvakuum ausgeglichen war.

Jetzt wurde das Quecksilber mit leuchtender Flamme bis zum Sieden erhitzt, um etwaige gelöste Gase und Reste Feuchtigkeit auszutreiben; ebenso wurde die Substanz, soweit es sich nicht um leichtflüchtige Stoffe handelte, abgefächelt. Darauf wurde von *B* aus langsam Luft zugelassen, so daß das Quecksilber in den rechten Schenkel von *C* hochgedrückt wurde und durch die Capillare in das Dilatometer fiel. Nach beendeter Füllung wurde die Apparatur von *A* aus unter Atmosphärendruck gesetzt und etwaiges überflüssiges Quecksilber aus dem Meßrohr mittels einer feinen Capillare entfernt.

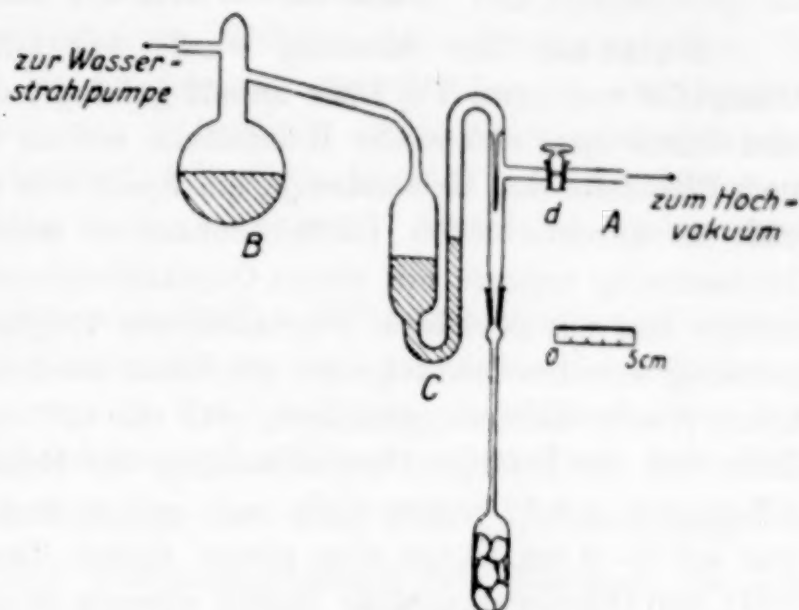


Fig. 3.

Vorbehandlung.

Bei den ersten Messungen zeigte sich, daß trotz der geschilderten Vorsichtsmaßnahmen beim Füllen Störungen bei der Messung auftraten. Insbesondere wurde bei höheren Temperaturen des öfteren ein geringes Zusammensacken beobachtet, das dadurch bedingt sein dürfte, daß einzelne Sprünge in der Substanz bei Zimmertemperatur nicht völlig mit Quecksilber gefüllt wurden. Es genügte in vielen Fällen, die gefüllten Dilatometer kurze Zeit im Wasserbade zu erhitzen und noch heiß gegen eine weiche Unterlage (Handteller, Filzplatte) zu klopfen. Vorzuziehen war in allen Fällen, die Dilatometer einige Stunden auf die höchste Temperatur, bei der gemessen werden sollte, zu erhitzen, weil sich dann auch etwaige schädliche Beimengungen von Spuren von Wasser u. a. „tot reagierten“. Nach einer solchen Vorerhitzung wurde erneut evakuiert, dann nochmals erhitzt, wieder evakuiert usw., bis kein Gas mehr entwich und der Meniskus beim wiederholten Erhitzen immer wieder bis zum gleichen Teilstrich stieg.

Bei einigen Präparaten ließen sich die letzten Reste Gas so nicht entfernen; da es sich aber meist nur um wenige Kubikmillimeter handelte, konnte ihre Ausdehnung in Rechnung gesetzt werden. Man bestimmte die Gasmenge so, daß man bei konstanter Temperatur die Meniskusstellung bei Atmosphärendruck und im Vakuum bestimmte; die hierbei beobachtete Ausdehnung wird nur durch den Gasgehalt bewirkt. Nimmt man an, daß die Gasmenge sich gleichmäßig über das untere Dilatometergefäß verteilt, so steht sie, außer unter dem variierten Außendruck, unter einem mittleren Druck gleich der Queck-

silberhöhe von der Dilatometermitte bis zum Meniskus, so daß also aus der Volumänderung bei Variation des Außendrucks die Gasmenge berechnet werden konnte. Die Korrektur war sehr gering.

Durchführung der Messung.

Heizbad. Zur Messung wurde das Dilatometer in ein zylindrisches Glasgefäß von etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Inhalt gehängt, das mit Paraffinöl¹⁾ gefüllt war und durch zwei elektrische Heizbacken erhitzt wurde²⁾, wobei an der Vorder- und Rückseite des Heizbades je ein Spalt von etwa 3 cm Breite frei blieb, so daß im durchfallenden Licht beobachtet werden konnte. Die Temperaturbeobachtung erfolgte mit einem Quecksilberthermometer, das von -10 bis 200° reichte und mit geeichten Thermometern verglichen war; bei der Temperaturmessung konnten Zehntelgrade geschätzt werden. Die Temperaturkonstanz des Ofens wurde dadurch gesichert, daß ein mit einem Heißluftmotor betriebenes Rührwerk für kräftige Durchmischung der Badflüssigkeit sorgte. Temperaturdifferenzen $> 0,3^{\circ}$ traten nicht auf; nur in dem alleruntersten Teil des Bades war auf 2–3 cm Länge eine etwas tiefere Temperatur als in dem übrigen Teil; die Dilatometergefäße ragten niemals in diesen kühleren Bereich hinein. Besondere Sorgfalt wurde darauf verwendet, daß die Thermometerkugel das weite Dilatometergefäß genau in der Mitte berührte.

Bei tieferen Temperaturen zwischen -10 und -30° erfolgte die Temperaturmessung mit einem SO_2 -Dampfdruckthermometer; benutzt wurde ein Alkoholbad, das von Hand kräftig gerührt wurde; durch Zugabe von fester Kohlensäure oder zimmerwarmem Alkohol wurden die gewünschten Temperaturen eingestellt.

Geschwindigkeit des Temperaturanstieges. Da Wert darauf gelegt wurde, den Verlauf der Meniskusänderung in möglichst kleinen Temperaturintervallen festzulegen, wurde bei langsam steigender bzw. fallender Temperatur beobachtet. Die Erhitzungsgeschwindigkeit, die man einhalten konnte, ohne daß sich ein „Nachhinken“ zeigte, war überraschend groß: im allgemeinen 1° pro 1–2 Minuten. Es rührt dies offenbar daher, daß das sehr gut leitende Metall auch bei schlecht wärmeleitenden Stoffen vermöge der guten Durchdringung den Wärmeaustausch schnell vermittelt. Nur bei sehr großen und kompakten Schmelzkuchen war es notwendig, etwas langsamer zu erhitzen. Daß die verwendete Erhitzungs- bzw. Abkühlungsgeschwindigkeit das zulässige Maß nicht überschritten hatte, erkannte man einmal an dem Zusammenfallen der Kurven bei steigender und fallender Temperatur und ferner daran, daß man gelegentlich bei einer Temperatur Konstanz für 15 bis 20 Minuten abwartete: die dann erhaltenen Werte deckten sich stets mit den bei den vorhergehenden Erhitzungsversuchen beobachteten.

Die Messung verlief nun so, daß in gewissen Zeitabständen Temperatur und Quecksilbermeniskus im Dilatometer bestimmt wurde. Die graphisch auf-

¹⁾ Konzentrierte Schwefelsäure, die zuerst benutzt wurde, kann zu unangenehmen heftigen Reaktionen führen, falls ein Substanzgefäß platzt.

²⁾ Dieser Ofen ist bei W. BILTZ und F. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 26 beschrieben.

getragenen Werte wurden durch eine Kurve verbunden, so daß die Meniskusstellung für jede beliebige Temperatur abgelesen werden konnte.

Auswertung. Die so gefundene gesamte thermische Ausdehnung setzt sich zusammen aus der Volumänderung 1. der zu messenden Substanz, 2. des Quecksilbers, 3. des Gefäßes und zuweilen 4. des Gases. Die Ausdehnung des Quecksilbers läßt sich aus den bekannten Dichten ohne weiteres angeben, da die Menge bekannt ist. Für die Ausdehnung des Gefäßes ist das Gesamtvolumen (Summe der Volumina von Substanz + Quecksilber zusätzlich der gefundenen Gesamtvolumenänderung) mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Gefäßmaterials zu multiplizieren. Über die Gaskorrektur vgl. S. 5.

Die Ausdehnung des zu messenden Stoffes ergibt sich durch Addition der genannten Größen, wobei positiv eingesetzt werden: gemessene Volumänderung und Ausdehnung des Gefäßes, negativ die Ausdehnung von Quecksilber und Gas. Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient α berechnet sich dann gemäß $\alpha = \frac{1}{V_1} \cdot \frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1}$ durch Division mit dem Anfangsvolumen (gegeben durch Einwage und Dichte) und Temperaturbereich der Messung. In den meisten Fällen war die Volumänderung im untersuchten Temperaturgebiet eine nahezu lineare Funktion der Temperatur, so daß hier der mittlere Ausdehnungskoeffizient mit dem wahren nahezu identisch ist. In einigen Fällen zeigte der α -Wert einen leichten Anstieg mit der Temperatur, so daß eine quadratische Gleichung benutzt werden mußte.

Meßgenauigkeit.

Die Ablesung von Temperatur und Quecksilbermeniskus gestattete, die Einzelbeobachtungen mit einer Genauigkeit von 0,001 bis 0,002 cm³ durchzuführen; dadurch, daß alle Ablesungen zu einer Kurve vereinigt wurden, werden die nach beiden Richtungen liegenden Ablesefehler noch ausgeglichen, so daß die Bestimmung der Volumänderung auf 0,001 bis 0,002 zuverlässig ist. Da die mit 10^6 multiplizierten α -Werte ungefähr in derselben Größenordnung liegen, wie die Ausdehnung der Substanz in Kubikmillimeter, so dürften rein meßtechnisch die gefundenen α -Werte auf 1–2 Einheiten der letzten Stelle genau sein; das entspricht bei mittleren Werten ($100 \cdot 10^{-6}$) einer Genauigkeit von 2%, bei kleineren ($50 \cdot 10^{-6}$) von 4%.

Durch nicht ausgefüllte Hohlräume in der Substanz können einmal Fehler dadurch hervorgerufen werden, daß ein größeres Volumen vorgetäuscht ist, als sich aus Einwage und Dichte berechnet; dieser Fehler dürfte nach Erfahrungen bei Dichtebestimmungen mit Quecksilber¹⁾ bei Salzen nicht groß sein.²⁾ Sehr wesentlich könnte allmähliches Eindringen von Quecksilber in solche Ritze bei Temperaturerhöhung stören³⁾; wenn man aber die Beobachtung so lange

¹⁾ Vgl. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 239.

²⁾ Größer kann er dagegen nach unveröffentlichten Messungen im hiesigen Institut bei schlecht benetzenden, feinkristallinen Stoffen werden, bei denen man bei Dichtebestimmungen mit Hg oft um 10% zu niedrige Werte findet.

³⁾ Meist beobachtet man dann allerdings einen sprunghaften Abfall, der so auffällig ist, daß er nicht übersehen werden kann.

wiederholt, bis man bei steigender und fallender Temperatur gleiche Werte erhält, so dürfte dieser Fehler ausgeschaltet sein.

Enthielt das Dilatometer Gas, so wurde dessen Ausdehnung berücksichtigt (vgl. S. 5); die Korrektur betrug im ungünstigsten Falle $0,004 \text{ cm}^3$. Sehr störend ist selbstverständlich, wenn während der Messung Gasentwicklung auftritt; dies ließ sich durch entsprechende Vorbehandlung jedoch durchgehend vermeiden.

Zu berücksichtigen ist schließlich, daß die Genauigkeit der Bestimmung von α nicht nur von der absoluten Menge des Präparates abhängig ist, sondern auch von dem Verhältnis der Substanzmenge zu der Quecksilbermenge. Ist dieses besonders ungünstig, dann sind die Korrekturen im Verhältnis zur Substanzausdehnung so groß, daß die Genauigkeit der Messung herabgemindert wird. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über Beispiele mit günstigen und ungünstigen Verhältnissen.

Tabelle 1.

Präparat	cm^3	$\text{cm}^3 \text{ Hg}$	Volumänderung der Substanz	Korrekturen für Hg, Glas usw.
Campher	10,92	15,30	0,423	0,163 ^{*)}
Naphthalin . . .	7,76	15,48	0,125	0,121
AlJ_3	6,60	15,02	0,134	0,210
CaCl_2	5,12	5,39	0,058	0,165
ZrCl_4	2,12	9,95	0,015	0,135 ^{**)}

^{*)} Sehr günstiges Verhältnis.

^{**)} Sehr ungünstiges Verhältnis.

Ein Kriterium dafür, daß die rechnerisch ermittelte Genauigkeit auch wirklich erreicht wurde, ist in einigen Fällen durch Wiederholungsmessungen an unabhängigen Präparaten gegeben. Dieses Ergebnis ist um so wichtiger, als es zeigt, daß in den geprüften Fällen auch die Präparate hinreichend zuverlässig waren, um die angegebene Genauigkeit zu rechtfertigen. Ein Vergleich mit Literaturwerten wurde beim KCl durchgeführt; der gefundene Wert im Bereiche von $20-100^\circ$ ($113 \cdot 10^{-6}$) stimmt mit dem von FIZEAU¹⁾ bestimmten ($114 \cdot 10^{-6}$) ausgezeichnet überein.²⁾

II. Darstellung der Präparate und Durchführung der Messungen.

Tabelle 2, die über die Messungsergebnisse Auskunft gibt, dürfte ohne besondere Erläuterung verständlich sein. An Einzelheiten sei bemerkt, daß die Dichten der untersuchten Substanzen bei Zimmertemperatur den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH bzw. dem

¹⁾ FIZEAU, Pogg. Ann. 132 (1867), 292.

²⁾ Man könnte versuchen, die Genauigkeit der Messungen dadurch zu steigern, daß man engere Capillaren wählt. Dies würde dann auch den Vorteil haben, daß man mit geringeren Substanzmengen auskäme. Einige Versuche, die in dieser Richtung angestellt wurden, ermutigten jedoch nicht zur Fortsetzung.

Handbuch von BEILSTEIN entnommen sind. Die mit * versehenen Werte sind neu bestimmt (Teil III, S. 19). Als „wahrscheinlichster Wert“ ist der Mittelwert aller Messungen angegeben, soweit nicht eine Meßreihe bevorzugt zu berücksichtigen war. Die Bezeichnungen α und β beziehen sich auf eine Darstellung gemäß der Formel

$$v_{t_2} = v_{t_1} [1 + \alpha(t_2 - t_1) + \beta(t_2 - t_1)^2].$$

Die Reihenfolge ist so gewählt, daß Substanzen von ähnlicher Darstellungsart und ähnlichen Eigenschaften zusammengefaßt sind, so daß die Beschreibung der präparativen Bereitung und des Einbringens in die Meßgefäße gruppenweise erfolgen kann.

1. Organische Substanzen: Die untersuchten Präparate stammten von KAHLBAUM; Naphthalin, Campher (Messung 2 und 3), Benzoesäure und Salizylsäure waren „für calorimetrische Bestimmungen“. Mit Ausnahme von Campher lagen Kristallpulver vor. Da diese zur Messung weniger geeignet sind, wurden sie in einem Reagenzglas im Paraffinbade niedergeschmolzen und die erhaltenen kompakten Stücke in Dilatometer aus Thüringer Glas gefüllt.

Man erwartete, daß die Untersuchung dieser Substanzen, die zu Vergleichszwecken erwünscht schien, zu besonders glatten Ergebnissen führen würde; in der Tat ergaben sich auch bei Naphthalin und Anthracen keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man erst einmal dafür gesorgt hatte, daß alle Hohlräume ausgefüllt waren (vgl. S. 5 u. 7). Auch bei Campher verliefen die Messungen glatt; nur war es nicht möglich, Messungen oberhalb 140° durchzuführen, weil dann eine geringe Gasentwicklung störte.

Sehr große Schwierigkeiten ergaben sich dagegen bei Benzoe- und Salicylsäure; es war hier, trotz einer großen Reihe von Versuchen, nur innerhalb recht weiter Grenzen ($\pm 5\%$) möglich, Übereinstimmung zu erzielen; manchmal trat nach zwei ganz normal verlaufenen Messungsreihen bei demselben Präparat bei der Wiederholung wieder eine starke Abweichung ein. Bei der Salicylsäure störte zudem eine bei 130° auftretende geringe Gasentwicklung. Wieweit die Schwierigkeit, gut übereinstimmende Resultate zu erhalten, damit zusammenhängt, daß die Ausdehnungskoeffizienten sehr stark temperaturabhängig sind, muß dahingestellt bleiben; auffällig ist, daß sich auch bei CuCl , bei dem ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit des α -Wertes gefunden wurde, sehr schwer übereinstimmende Werte erzielen ließen.

2. KCl , BaCl_2 , LaCl_3 : Bei diesen Präparaten war die Vorbereitung besonders einfach.

KCl (KAHLBAUM „zur Analyse“) wurde im Platintiegel geschmolzen. Die Messung sollte die Brauchbarkeit des Verfahrens zeigen (vgl. dazu S. 8). Ob wirklich der Ausdehnungskoeffizient so stark temperaturabhängig ist, wie es nach Messung 2 scheint, sei dahingestellt.

Tabelle 2.

Stoff	Nr. der Messg.	Substanz		Quecksilber g cm ³)	Temperatur- bereich in °	Volumänderung			Mittl. Aus- dehnungs- koeff. gef.	Wahrschein- lichster Wert $\alpha \cdot 10^6$	Gefäß- material
		g	d_{4}^{25} cm ³)			Ge- messen	Hg	Gefäß Korr.			
Naphthalin	1	8,91	1,145	7,70	198	14,5	14,5	14,5	14,5	280	Thüringer Glas
	2	8,89		7,78 7,76	195 210	14,4 15,5	14,4 15,5	14,4 15,5	14,4 15,5		
Anthracen		11,34	1,254*	9,04	153	11,3	11,3	11,3	11,3	213	desgl.
				9,20		11,5	11,5	11,5	11,5		
Campher	1	10,84		10,92	207	15,3	15,3	15,3	15,3	484	desgl.
	2	4,93	0,992*	4,96	162	11,9 ₅	11,9 ₅	11,9 ₅	11,9 ₅		
	3	3,68		3,71	204	15,1	15,1	15,1	15,1		
Benzoessäure				3,85		15,3	15,3	15,3	15,3		
Salicylsäure											
KCl	1	21,37		10,75	274	20,3	20,3	20,3	20,3	113	desgl.
	2	17,25	1,987	8,7	222	16,4	16,4	16,4	16,4		
BaCl ₂		37,5	3,856	9,7	264	19,5	19,5	19,5	19,5	60	desgl.
				9,8		19,8	19,8	19,8	19,8		
LaCl ₃	1	29,2		7,7	222	16,4	16,4	16,4	16,4	48	desgl.
	2	34,7	3,81	7,7	62,5 63	16,6 4,60 4,64	16,6 4,60 4,64	16,6 4,60 4,64	16,6 4,60 4,64		Quarzglas
CuCl											
CuBr		82,7	5,048	16,4	143	10,5	10,5	10,5	10,5	30	Thür. Glas
CuJ		47,3	5,65	8,37	136	10,0	10,0	10,0	10,0	56	desgl.
TiCl	1	36,3	7,05	5,1	117	8,6	8,6	8,6	8,6	67	desgl.
TiBr	2	70,9		10,1	153	11,3	11,3	11,3	11,3	168	desgl.
PbCl ₂		59,5	7,46	7,97	163	12,0	12,0	12,0	12,0	172	desgl.
PbJ ₂		41,4	5,91	7,0	139	10,3	10,3	10,3	10,3	93	desgl.
PbJ ₂		65,3	6,06*	10,8	136,5	10,1	10,1	10,1	10,1	108	desgl.
CdJ ₂		47,9	5,67	8,5	155	11,5	11,5	11,5	11,5	107	desgl.
HgCl		50,7	7,1	7,1	144	10,6	10,6	10,6	10,6	103	desgl.
ZnF ₂		36,4	4,95*	7,4	241	17,8	17,8	17,8	17,8	34	desgl.
CdF ₂	1	66,1	6,11*	10,8	273	20,1	20,1	20,1	20,1	80	desgl.
MgF ₂	2	46,2		7,55	273	20,1	20,1	20,1	20,1		
		39,8	3,13*	12,7	342	25,3	25,3	25,3	25,3	32	desgl.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

MgF ₂	1 19,8 2 20,0 3 46,6	3,13*	12,7	3421	25,31	20	120	0,387	0,458	0,111	—	0,062	82	desgl.
AlCl ₃	1 19,8 2 20,0 3 46,6	2,44	8,0	193	14,4	20	120	0,197	0,210	0,052	—	0,030	61	desgl.
			8,2	197	14,5	20	100	0,199	0,212	0,053	—	0,040	61	
			19,1	86,0	14,7	100	170	0,177	0,188	0,047	—	0,036	63	
				87,8	6,35	20	150	0,205	0,150	0,097	0,004 ³⁾	0,148	59	
AlBr ₃	1 40,2 2 50,7	3,01	13,4	129	9,5	20	80	0,289	0,104	0,040	—	0,225	281	desgl.
			16,8	105	17,7 ₅	20	80	0,330	0,085	0,043	—	0,288	286	
AlJ ₃	1 26,25 2 34,3	3,98	6,6	203	15,0	20	120	0,344	0,272	0,064	—	0,134	202	desgl.
			8,6 ₃	185,5	13,7	20	100	0,285	0,200	0,052	—	0,137	198	
			8,7 ₇		13,9	100	160	0,227	0,150	0,039	—	0,116	220	
BiCl ₃	60,1	4,76	12,6	195,5	14,4	20	120	0,394	0,262	0,079	—	0,211	167	desgl.
SbCl ₃	28,4	3,06	9,3	163	12,1	-20	+60	0,304	0,176	0,050	—	0,178	239	desgl.
TiBr ₄	24,5	3,37*	7,38	176	12,9	-20	+30	0,185	0,115	0,029	—	0,099	268	desgl.
								0,193				0,107	290	
								0,193				0,107	290	
TiJ ₄	1 31,15 2 30,57	4,40*	7,08	156	11,5	20	125	0,329	0,220	0,057	—	0,166	223	desgl.
			7,07		11,5	10	60	0,151	0,104	0,027	—	0,074	209	
			6,87	179	13,1	-30	+20	0,166	0,121	0,029	—	0,074	215	
			6,95		13,2	+20	80	0,204	0,144	0,039	—	0,099	236	
BeCl ₂	8,54	1,90	4,46	90	6,6	10	160	0,256	0,182	0,002	—	0,076	114	Quarzglas
						0	140	0,237	0,169	0,002	—	0,070	112	
ZnCl ₂	35,4	2,93*	12,1	49	3,6	20	120	0,168	0,065	0,002	—	0,105	87	desgl.
CdCl ₂	34,3	4,05	8,5	97	7,1	20	120	0,190	0,130	0,002	—	0,062	73	desgl.
MgCl ₂	9,83	2,32	4,23	88	6,5	10	190	0,267	0,214	0,003	—	0,056	74	desgl.
CaCl ₂	11,01	2,15	5,12	73	5,4	20	190	0,223	0,168	0,003	—	0,058	67	desgl.
CaJ ₂	1 12,6 2 21,2	3,96	3,20	100	7,4	40	160	0,197	0,162	0,002	0,001 ²⁾	0,036	94	desgl.
			5,37	110	8,15	20	160	0,275	0,208	0,003	0,002 ²⁾	0,068	91	
ThCl ₄	1 27,7 2 34,4	4,59	6,05	74	5,4	20	200	0,206	0,179	0,003	—	0,030	28	desgl.
			7,50	73,5	5,4	10	140	0,157	0,128	0,003	0,001 ²⁾	0,031	32	
ZrCl ₄	5,93	2,80	2,12	135!	9,9!	20	100	0,150	0,146	0,012	0,001	0,015	89	Kaliglas
LiOH	1 12,7 2 15,3	1,47*	8,64	247	18,2	20	120	0,321	0,331	0,078	—	0,068	79	Thüringer Glas
			10,4	307,5	22,7	20	120	0,400	0,412	0,097	—	0,085	82	
NaOH	1 31,4 2 31,1	2,02*	15,6	216	16,0	20	120	0,325	0,290	0,105 ³⁾	0,007 ⁴⁾	0,133	85	desgl.
			15,5	228	16,8	20	120	0,343	0,306	0,098 ³⁾	0,002 ⁴⁾	0,127	82	
KOH	1 23,9 2 28,2	2,12*	11,3	220	16,3	30	90	0,256	0,177	0,048	—	0,127	188	desgl.
			13,3	124	9,1	30	80	0,172	0,118	0,032	—	0,086	190	
							130	0,361	0,166	0,066	—	0,261	196	

¹⁾ Auf die untere Temperatur des Meßbereichs bezogen. ²⁾ Gaskorrektur. ³⁾ Für die Berechnung der Glasausdehnung ist das Volumen des an der Substanz haftenden Glases (Gerätglas) mit berücksichtigt. ⁴⁾ Korrektur für das an der Substanz haftende Glas. ⁵⁾ vgl. S. 19 Anm. 1

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (KAHLBAUM „zur Analyse“) wurde durch vorsichtiges Erhitzen entwässert und das wasserfreie Salz im elektrischen Tiegelofen geschmolzen. Eine wäßrige Lösung der Schmelze reagierte gegen Phenolphthalein eben alkalisch.

LaCl_3 : Aus Lanthanammoniumnitrat, das das Institut der Liebenswürdigkeit der Deutschen Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft verdankt, wurde La_2O_3 dargestellt und daraus durch Chlorieren im $\text{Cl}_2/\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Strome LaCl_3 als Schmelzkuchen erhalten, der sich gut von der Wand des zur Darstellung benutzten Quarzrohres ablösen ließ. Präparat 1, das klar in Wasser löslich war, wurde als Schmelzkuchen in ein Dilatometer aus Thüringer Glas gefüllt. Präparat 2 wurde, wie es später u. a. beim MgCl_2 (vgl. S. 16) beschrieben ist, mit der Gebläseflamme in ein Quarzdilatometer übergeschmolzen, das an das Darstellungsrohr angeschmolzen war. Bei dem starken Erhitzen der Quarzwand ließ sich natürlich eine geringe Oxydbildung¹⁾ nicht ganz vermeiden; immerhin gibt der etwas zu niedrige Cl-Gehalt (gef. 43,0%, ber. 43,4%) zu keinen Bedenken Veranlassung, zumal da der Ausdehnungskoeffizient sehr klein ist.

3. CuCl , CuBr , CuJ ; TlCl , TlBr ; PbCl_2 , PbJ_2 ; CdJ_2 ; HgCl : Diese Substanzen sind durchweg leicht auf nassem Wege, zum größten Teil durch Fällung, zu gewinnen, mußten jedoch im Vakuum niedergeschmolzen werden, um Zersetzung zu vermeiden (mit Ausnahme von HgCl , vgl. weiter unten).

Im einzelnen ist zu bemerken, daß die Farbe der geschmolzenen Cu(I)-Halogenide denen der geschmolzenen Silberhalogenide ähnlich war — also etwa honiggelb.²⁾ Auffällig ist beim CuCl die starke Temperaturabhängigkeit von α ; ebenso wie bei den untersuchten organischen Säuren war die Übereinstimmung der Messungen unter sich viel schlechter als sonst, so daß auf eine Wiedergabe im einzelnen verzichtet werden kann. Eine Reaktion mit dem Quecksilbermetall schien hier wie auch bei den Tl(I)-Halogeniden zu befürchten, wurde jedoch nicht beobachtet.

Pb(II)-Halogenide. PbCl_2 : gef. 74,3%, ber. 74,5% Pb; PbJ_2 : gef. 45,0%, ber. 44,9% Pb. Der für PbJ_2 gefundene α -Wert ist dem für CdJ_2 gefundenen gleich; bei dem analogen Gitteraufbau der beiden Salze war das zu erwarten. Für diese Jodide sind von FIZEAU³⁾ an angeschliffenen Schmelzkuchen lineare Ausdehnungskoeffizienten gemessen worden, die zu etwas niedrigeren α -Werten führen, als die von uns gefundenen. Mit Rücksicht auf die S. 2, Anm. 1 geäußerten Bedenken möchten wir den dilatometrisch bestimmten Werten den Vorzug geben. Zudem ist fraglich, ob FIZEAU wirklich stabiles CdJ_2 untersucht hat; unsere Präparate zeigten die von COHEN und

¹⁾ Vgl. W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 239.

²⁾ Das früher zur Leitfähigkeitsmessung benutzte Präparat von CuCl [W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. physik. Chemie 110 (1924), 329] war im Schmelzflusse etwas dunkler gefärbt, enthielt demnach wohl etwas CuCl_2 , obwohl die erstarrte Schmelze nahezu rein weiß aussah.

³⁾ FIZEAU, Pogg. Ann. 132 (1867), 292; vermutlich ist auch der α -Wert für HgJ_2 etwas zu niedrig.

MOESVELD¹⁾ als für metastabile Gemische typisch beschriebenen Eigenschaften: trotz mehrtägigem Erwärmen auf 100° trat bei 130–140° eine starke Kontraktion ein, die der Umwandlung in die stabile Form entspricht; bei weiteren Messungen zeigten sich keine Störungen mehr.

Bei HgCl verbot sich ein Niederschmelzen mit Rücksicht auf die dabei stattfindende Zersetzung.²⁾ Man preßte daher mit einer Handpresse Pastillen von ungefähr 1,5 cm Durchmesser und 1 cm Höhe; es war hier fraglich, ob hinreichende Benetzung stattfinden würde. Man konnte jedoch, abgesehen von einem geringen Zusammensacken während der ersten Messung, nichts Auffälliges beobachten. Der gefundene α -Wert überrascht durch seine Kleinheit, da ja HgCl Molekülgitter besitzt.

4. ZnF_2 , CdF_2 , MgF_2 : Bei einem ersten Versuch wurden die Produkte, die man aus ZnCO_3 - und CdCO_3 -Lösungen durch Behandeln mit HF erhielt, bei 150° im Vakuum entwässert und getrocknet und aus den so erhaltenen Präparaten Pastillen gepreßt; man erhielt völlig unbrauchbare Werte für α ; auch zeigten die Präparate eine etwas zu niedrige Dichte (vgl. S. 21). Daher brachte man die gut vorgetrockneten Fluoride in einen Platinfingertiegel³⁾ und bedeckte sie mit reichlich Ammoniumfluorid, um so beim Erhitzen für eine Fluorwasserstoffatmosphäre zu sorgen. Der Tiegel wurde in einem beiderseitig mit ausgeglühter Asbestpappe verschlossenem Rohr aus Quarzglas in einen Kohlerohrkurzschlußofen gebracht und etwa 10 Minuten auf 1200° (CdF_2) bzw. 1000° (ZnF_2) erhitzt. Nach dem Erkalten ließen sich die erstarrten Schmelzkuchen durch geringes Klopfen gut aus dem Tiegel entfernen. Die Präparate waren in nicht zu dicker Schicht durchsichtig, CdF_2 schwach rosa, ZnF_2 leicht gelblich gefärbt. (Aufgenommenes Platin?) Der Tiegeldeckel zeigte einen ganz dünnen Beschlag, offenbar von Oxyd. Die Analyse ergab 74,3% Cd (ber. 74,7%) und 63,2% Zn (ber. 63,2%).

In einem paraffinierten Glase fiel MgF_2 aus MgSO_4 -Lösung nach Zugabe von HF als gelatinöser Niederschlag. Nach eintägigem Stehen wurde durch ein großes Faltenfilter filtriert und etwa eine Woche lang ausgewaschen. Vorsichtiges Entwässern im Trockenschrank, beginnend bei 110°, führte zu einer körnigen Masse, die bei etwa 1100° in der beschriebenen Anordnung unter Ammoniumfluorid stark sinterte. Das so erhaltene Produkt (gef. 38,8% Mg, ber. 39,0%) war unter dem Mikroskop in dünner Schicht durchsichtig; an vielen Stellen waren flache, glasklare Prismen aus der kompakten Masse herauskristallisiert.⁴⁾ Der gefundene α -Wert ist

¹⁾ COHEN u. MOESVELD, Z. phys. Chem. 94 (1920), 471.

²⁾ W. KLEMM u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 226; O. RUFF u. R. SCHNEIDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 42.

³⁾ Ein Eisentiegel reagierte mit CdF_2 ; man fand nach dem Erhitzen zahlreiche Kügelchen von Cadmiummetall und merkliche Mengen Eisenfluorid.

⁴⁾ Man versuchte auch, MgF_2 aus einer NaCl-Schmelze umzukristallisieren; dies Verfahren lieferte jedoch in einer Operation nur geringe Ausbeuten; zudem ließ sich das erhaltene Produkt, das aus zerbrechlichen Nadelchen bestand, nicht zu haltbaren Pastillen pressen.

in Anbetracht des ungünstigen Verhältnisses von Hg zu MgF_2 nicht ganz so sicher wie die übrigen Werte.

5. AlCl_3 , AlBr_3 , AlJ_3 ; BiCl_3 ; SbCl_3 : AlCl_3 wurde in üblicher Weise aus Metall und HCl-Gas dargestellt und durch Sublimation gereinigt. Da es sich nur unter Druck schmelzen läßt, wurden gemäß der in Fig. 4 bezeichneten Anordnung etwa 50–90 g AlCl_3 in das große Vorratsgefäß einsublimiert, dann bei *a* und *b* abgeschmolzen und das Ganze in senkrechter Stellung in einem Paraffinbade, in das das Gefäß völlig eintauchte, auf etwa 220° erhitzt, so daß die Schmelze in das kleinere Gefäß floß und nach dem Abkühlen dort erstarrte. Dann wurde bei Versuch 1 und 2 bei *c* und *b* abgesprengt, das AlCl_3 nebst Glasmantel in üblicher Weise in ein Dilatometer gebracht und dieses abgeschmolzen. Bei Versuch 3 verfuhr man, wie S. 4 beschrieben, so, daß

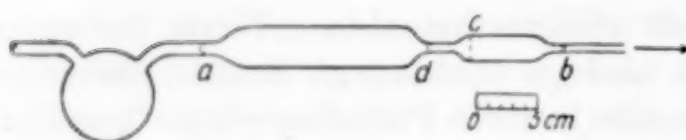


Fig. 4.

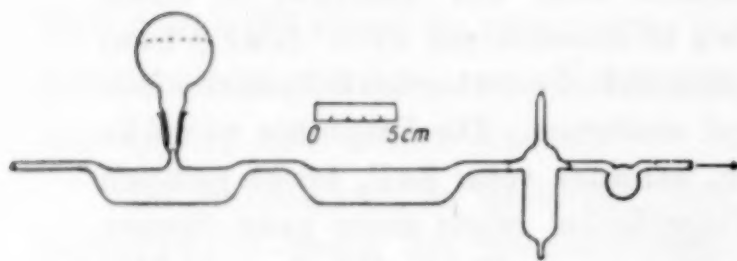


Fig. 5.

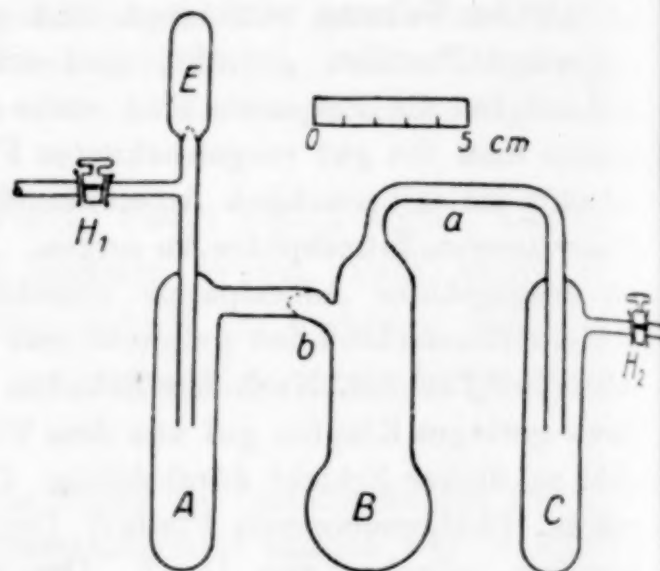


Fig. 6.

man bei *d* absprengte, eine vorläufige Quecksilberfüllung vornahm und dann bei *d* eine Meßcapillare anschmolz; auf diese Weise war das Verhältnis der Volumina von Substanz und Quecksilber sehr viel günstiger, als in den Versuchen 1 und 2. Die Reinheit des Präparates erwies sich einmal dadurch, daß es sich nach der Messung klar im Wasser löste; zudem wurden in einer gleichzeitig durchgeführten Untersuchung über Ammoniakate der Aluminiumhalogenide¹⁾ mehrfach in gleicher Weise dargestellte AlCl_3 -Proben analysiert. Die drei Messungsreihen stimmen ausgezeichnet miteinander überein; in einer vierten Reihe, die nicht ausführlich mitgeteilt ist, überzeugte man sich, daß bis 10° unter dem Schmelzpunkt der lineare Verlauf erhalten bleibt; noch höher zu gehen, verbot die bei etwa 180° einsetzende Sublimation.

Bei der Darstellung von AlBr_3 aus den Elementen erleidet man, wenn nach W. BILTZ und A. VOIGT²⁾ verfahren wird, leicht dadurch Unfälle, daß infolge der heftigen Reaktion brennende Metallteile an die Kolbenwandung geschleudert werden und dort einbrennen, so daß der Kolben springt. Es ist daher vorteilhafter, die Synthese in einem Rundkolben mit langem engen Hals vorzunehmen, den man während der Reaktion kräftig schütteln kann. Man

¹⁾ Vgl. E. TANKE, Diplomarbeit Hannover 1928; vgl. auch das Referat, W. KLEMM, Z. angew. Chem. 41 (1928), 611.

²⁾ W. BILTZ u. A. VOIGT, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 48, 50.

gibt bei der Darstellung von AlBr_3 das Metall in sehr kleinen Anteilen zu flüssigem Brom (Eiskühlung, die Reaktion kommt meist erst nach etwa einer Minute plötzlich in Gang!); bei AlJ_3 gibt man das Metall im Überschuß in den Kolben, fügt etwas Jod zu und erwärmt bis die Reaktion in Gang kommt; bei weiterer Jodzugabe geht die Einwirkung von selbst weiter. Nach beendeter Umsetzung wird noch einige Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt und dann in der in Fig. 5 ersichtlichen Weise in die Destillationsapparatur übergeschmolzen, durch welche ein CO_2 -Strom geleitet wird. Die Destillation von AlBr_3 erfolgte im CO_2 -Strom, die von AlJ_3 im Vakuum der Ölpumpe. Die Präparate sahen rein weiß aus, nur beobachtete man bei AlBr_3 , daß die ersten Tropfen des Destillats eine violettstichige Färbung besaßen, die offenbar durch eine geringfügige Verunreinigung verursacht war. Gef. 89,6% Br, ber. 89,9%; gef. 92,9% J, ber. 93,4%.

BiCl_3 wurde aus Metall, das nach MYLIUS und GROSCHUFF¹⁾ gereinigt war, durch Verbrennen im Cl_2 -Strome dargestellt; gef. 33,6% Cl, ber. 33,7%. SbCl_3 lag als Sammlungspräparat vor und wurde durch Destillation gereinigt.

6. TiBr_4 , TiJ_4 : Zur Darstellung von TiBr_4 und TiJ_4 haben W. BILTZ und E. KEUNECKE²⁾ die Einwirkung von flüssigem HBr bzw. HJ auf TiCl_4 empfohlen; bei der Darstellung größerer Mengen empfiehlt es sich, mehrfach mit frisch kondensiertem HBr bzw. HJ zu behandeln, da sonst die Umsetzung nicht mit Sicherheit vollständig vor sich geht.

Die benutzte Anordnung ist aus Fig. 6 ersichtlich. Das reine trockene HBr - bzw. HJ -Gas wurde im Gefäß *B*, das mit flüssiger Luft bzw. CO_2 gekühlt war, kondensiert; sobald genügend Flüssigkeit vorhanden war, wurde bei *E* abgesprengt, TiCl_4 in *A* gefüllt und wieder bei *E* abgeschmolzen. Nun wurde bei geschlossenem Hahn H_1 und geöffnetem H_2 das TiCl_4 langsam in das mit CO_2 gekühlte Gefäß *B* hinüberdestiliert, wobei anfangs eine ziemlich heftige Reaktion eintrat; durch zeitweiliges Wegnehmen der Kühlflüssigkeit sorgte man dafür, daß die Umsetzung möglichst vollständig erfolgte. Das Gasgemisch (im wesentlichen HCl) entwich durch H_2 , HBr bzw. HJ wurden in *C* durch geeignete Kühlung kondensiert. Dann ließ man auf Zimmertemperatur erwärmen, damit die Umsetzung weiter fortschritt und wiederholte darauf das Kondensieren von frischem HBr bzw. HJ einige Male. Schließlich wurde das Gefäß *B* mit dem Rohprodukt bei *b* abgeschmolzen, bei *a* an eine Destillationsapparatur angeschmolzen und im Vakuum der Ölpumpe destilliert. Gef. 86,8% Br, ber. 86,9%; gef. bei 3 Präparaten 91,6%, 91,9%, 91,3% J, ber. 91,4%. Die Messung verlief bei TiBr_4 ohne Schwierigkeiten; bei TiJ_4 konnte sie trotz des hohen Schmelzpunktes von TiJ_4 (150°) nur in einem Falle bis 125° durchgeführt werden, in allen anderen Versuchen traten bei höheren Temperaturen Unregelmäßigkeiten auf (Zusammensinken, geringe Gasentwicklung). Die Volumkurve scheint, wie bei AlJ_3 , schwach gekrümmt zu sein, da

¹⁾ MYLIUS u. GROSCHUFF, Z. anorg. u. allg. Chem. 96 (1916), 237.

²⁾ W. BILTZ und E. KEUNECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 179.

jedoch die Unterschiede zwischen Versuch 1 und 2 ziemlich wesentlich sind, wird nur ein Mittelwert für α über das ganze Temperaturgebiet gegeben.

7. BeCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 : Die Darstellung erfolgt am zweckmäßigsten durch Verbrennen der Metalle im Chlorstrome; wegen der hohen Siedepunkte wurden Quarzgeräte benutzt, etwa in der Anordnung, die in Fig. 2 gegeben ist.

Be-Metall verdankt das Institut der Liebenswürdigkeit des Wernerwerks der Siemens & Halske A.-G., dem auch an dieser Stelle herzlicher Dank ausgesprochen sei. Das Erhitzen erfolgte bei der Darstellung des BeCl_2 mit freier Flamme; das Metall reagierte unter Aufleuchten, das Reaktionsprodukt sah rein weiß aus. Gef. 88,6, ber. 88,7% Cl.

Bei ZnCl_2 hatte man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß das Destillat im Meßgefäß leicht amorph erstarrte¹⁾ und beim Anlassen infolge der Volumenänderung beim Kristallisieren das Gefäß zersprengte. Man destillierte daher mit mehrfachen Unterbrechungen und sorgte durch vorsichtiges Abfächeln dafür, daß die jeweils übergegangenen Anteile kristallin wurden; gef. 52,2%, ber. 52,0% Cl.

Bei der entsprechenden Darstellung von CdCl_2 waren früher²⁾, als in einem sehr langen Quarzrohr im elektrischen Ofen erhitzt wurde, Schwierigkeiten nicht aufgetreten. Als man dagegen in der in Fig. 2 (S. 4) gezeichneten Apparatur die Reaktion durchführte, ergaben sich dadurch erhebliche Störungen, daß der Dampfdruck des Metalles größer ist, als der des Chlorids. Zwar verlief die Reaktion zunächst ganz ruhig; bald bildete sich jedoch über dem flüssigen Metall eine Schicht von geschmolzenem Chlorid, die das Metall vor weiterem Angriff schützte. Nur die geringe Metallmenge, die sich unter Braunfärbung in der Schmelze löste, vermittelte die weitere Reaktion. Versuchte man, den Fortgang der Chlorierung durch stärkeres Erhitzen mit dem Bunsenbrenner zu beschleunigen, so traten an einzelnen Stellen explosionsartige Teilreaktionen auf, so daß Klümpchen von Metall über die ganze Apparatur verspritzten; diese ließen sich dann allerdings verhältnismäßig leicht zu Chlorid umsetzen. Nach beendeter Chlorierung wurde im Chlorstrom destilliert und etwaiges gelöstes Cl_2 durch Erhitzen im Kohlensäurestrom vertrieben. Gef. 38,6, ber. 38,7% Cl.

8. MgCl_2 , CaCl_2 , CaJ_2 : Die Darstellung erfolgte durch allmähliches Erhitzen von Gemischen der Halogenidhydrate und der entsprechenden Ammoniumsalze im Halogenwasserstoffstrom im Quarzgerät. Das Dilatometergefäß befand sich dabei vor dem Entwässerungsgefäß, um Verunreinigung durch abdestillierende Fremdstoffe zu vermeiden.

Bei MgCl_2 und CaCl_2 wurde nach dem Vertreiben der NH_4 -Salze im Gebläse in das Dilatometer übergeschmolzen. MgCl_2 : gef. 74,3%, ber. 74,5% Cl; CaCl_2 : gef. 63,7%, ber. 63,9% Cl.

¹⁾ W. BILTZ und W. KLEMM, Z. phys. Chem. 110 (1924), 335.

²⁾ W. BILTZ und W. KLEMM, Z. phys. Chem. 110 (1924), 336.

Das zur Entwässerung von CaJ_2 benutzte Quarzgerät entsprach dem in Fig. 4 gezeichneten. Nach beendeter Entwässerung wurde wie bei AlCl_3 (Versuch 3) im Vakuum bei a und b abgeschmolzen, das Ganze senkrecht in einen elektrischen Ofen gestellt und bis 750° erhitzt, so daß das Präparat in das Meßgefäß schmolz, wo es nach dem Erkalten eine schön kristallisierte, z. T. schwach rosa gefärbte Masse bildete. Die Präparate lösten sich nach der Messung klar in Wasser; $\text{Ca}:\text{J}$: Präparat 1: 1: 1,94; Präparat 2: 1: 1,99.

9. ThCl_4 wurde, wie bei A. VOIGT und W. BILTZ¹⁾ beschrieben, dargestellt und in das Meßgefäß destilliert. Präparat 1: Es löste sich alles klar in Wasser bis auf einen Rückstand von $0,2\%$; Präparat 2: gef. $37,8\%$ Cl, ber. $37,9\%$.

10. ZrCl_4 : In einer Kaliglasapparatur, die der in Fig. 4 (S. 14) angegebenen entsprach, erhielt man durch Chlorieren von ZrO_2 ²⁾ im Cl_2/CCl_4 -Strome in 24 Stunden etwa 6 g ZrCl_4 . Um dieses sehr lockere Sublimat für die Messung brauchbar zu machen³⁾, wurde bei a und b im Vakuum abgeschmolzen und soweit in einen elektrischen Ofen eingeführt, daß nur ein ungefähr 3 cm langer Teil bei b herausragte. Bei $350\text{--}400^\circ$ sublimierte das gesamte ZrCl_4 in die kalt gehaltene Spitze bei b , wo es sich in einigermaßen fester Kruste absetzte. Danach wurde bei d abgeschnitten und in der mehrfach beschriebenen Weise weiter behandelt.

Die trotz der genannten Behandlung noch recht lockere Beschaffenheit des Präparates brachte zwei Übelstände mit sich: einmal war es außerordentlich schwer, das Präparat auch nur einigermaßen gasfrei zu bekommen; andererseits war das Verhältnis der Volumina von Substanz und Quecksilber ein sehr ungünstiges, so daß man sich damit begnügen mußte, die Größenordnung des α -Wertes festzulegen, um so zu entscheiden, ob festes ZrCl_4 den Molekül- oder Ionengittern zuzuordnen ist. Der gefundene α -Wert spricht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von W. BILTZ und E. MEINECKE⁴⁾ für das Letztere. Man verzichtete darauf, mit größeren Mengen den α -Wert genauer zu bestimmen, da die Eigenart des Präparates dies als wenig aussichtsreich erscheinen ließ.

11. LiOH , NaOH , KOH : Auch bei den Alkalihydroxyden begnügte man sich damit, angenäherte Werte zu erhalten; denn bei

¹⁾ A. VOIGT und W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 133 (1924), 283.

²⁾ Auf eine Abtrennung eines etwaigen Hafniumgehaltes verzichtete man.

³⁾ Ein Schmelzen des ZrCl_4 kam nach A. VOIGT und W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 133 (1924), 303 nicht in Frage.

⁴⁾ W. BILTZ und E. MEINECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 131 (1923), 4; es ist natürlich nicht erwiesen, daß auch geschmolzenes ZrCl_4 ein guter Leiter ist; der Flüchtigkeit nach steht ZrCl_4 zwischen AlCl_3 und ScCl_3 ; es wäre demnach auch möglich, daß es sich ähnlich verhält wie AlCl_3 , d. h. beim Schmelzen aus der Ionen- in die Molekülform übergeht.

der großen Löslichkeit dieser Stoffe im Wasser muß sich schon ein sehr geringer Wassergehalt, der recht schwer zu entfernen ist, in einer großen Erhöhung der α -Werte ausdrücken. So zeigte z. B. ein Präparat NaOH von MERCK „in Plätzchenform“, das noch etwa 2% Wasser enthielt, einen um 100% größeren Ausdehnungskoeffizienten als ein wasserfreies Präparat. Infolgedessen kam es nicht darauf an, den allen käuflichen Präparaten anhaftenden Karbonatgehalt (bei NaOH und KOH von MERCK etwa 2%, bei LiOH von KAHLBAUM 5–7%) zu entfernen, denn die α -Werte der Karbonate und Hydroxyde dürften sich nicht sehr stark unterscheiden¹⁾; vielmehr mußte nur ohne Vermehrung des Karbonatsgehalts das Wasser möglichst weitgehend entfernt werden.

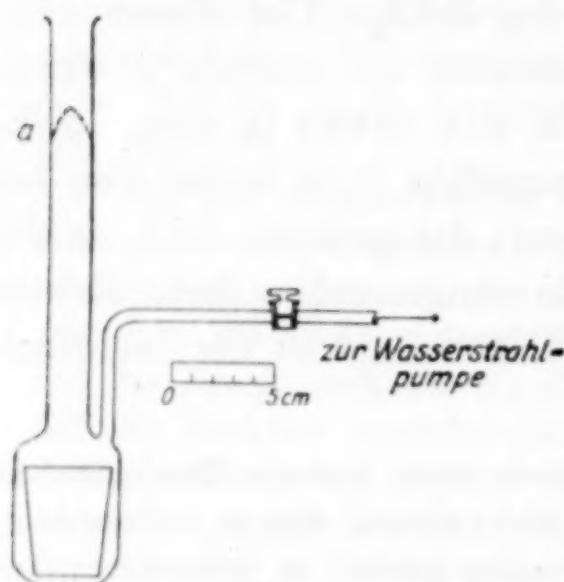


Fig. 7.

Geeignet erwies sich folgendes Verfahren: In ein Gerät aus Jenaer Glas, wie es Fig. 7 zeigt, war ein Silbertiegel eingeschmolzen. Die Hydroxyde wurden von *a* aus eingefüllt und dann bei *a* abgeschmolzen. In einem geräumigen elektrischen Ofen wurde im Wasserstrahlvakuum im Luftbade auf etwa 100° über den Schmelzpunkt²⁾ erhitzt; die Temperatursteigerung erfolgte sehr langsam, da die Substanzen zum Stoßen neigten. Nachdem etwa eine Stunde lang die Temperatur auf etwa 100° über dem Schmelzpunkt²⁾ gehalten war, ohne daß während dieser Zeit weiteres Wasser abgegeben wurde, schloß man den

Hahn und kippte den Apparat so, daß der Tiegelinhalt in den oberen zylindrischen Ansatz fließen konnte, wo er erstarrte. Auf diese Weise wurden Stangen der Hydroxyde erhalten, die sich zur Messung als sehr brauchbar erwiesen. Bei NaOH ließ sich das Glas schlecht von dem Schmelzkuchen lösen; man entfernte es daher nur soweit, wie es sich rasch durchführen ließ. Die Analyse erfolgte durch Titration mit Schwefelsäure bis zum Umschlag mit Phenolphthalein bzw. Methylorange³⁾ und ergab, daß die Wassermengen 0,1 bis 0,3% nicht überstiegen und daß der Karbonatgehalt bei der Behandlung sich nicht vermehrt hatte.

¹⁾ Auf eine Korrektur wurde verzichtet, da die α -Werte an sich schon unsicherer sind als sonst.

²⁾ Bei LiOH wurde nur bis dicht unter den Schmelzpunkt erhitzt, um die Bildung von Li₂O zu vermeiden; die Präparate waren stark gesintert.

³⁾ Vgl. dazu MERCK's, „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit“, Darmstadt 1922, S. 175.

In den gefundenen α -Werten drückt sich ein auffälliger Unterschied zwischen LiOH und NaOH¹⁾ einerseits, KOH andererseits aus; diese große Differenz dürfte weit außerhalb der Versuchsfehler liegen.

III. Dichtebestimmungen.

Für eine Reihe von Substanzen schien eine Nachprüfung der Literaturwerte für die Dichte erwünscht; die Dichten von LiOH und TiJ₄ wurden erstmalig bestimmt.

Benutzt wurde als Sperrflüssigkeit für Anthracen und Campher Wasser, bzw. eine gesättigte wäßrige Campherlösung, für TiBr₄ und TiJ₄ Quecksilber, für die übrigen Substanzen Petroleum.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Im einzelnen ist zu bemerken: Bei den Messungen von TiBr₄ und TiJ₄ mußten die Proben vor der Füllung längere Zeit im Hochvakuum belassen werden, da schon die geringen Mengen Feuchtigkeit, die die Präparate beim Einfüllen aufnahmen, genügten, um eine Zersetzung eintreten zu lassen. Namentlich beim Jodid war der Halogenwasserstoff schwer zu entfernen, einige Proben mußten verworfen werden, weil sie während des Temperierens noch nachreagierten und Quecksilber herausdrückten.

Die Molekularvolumina von TiBr₄ und TiJ₄ ergeben mit dem von W. BILTZ und E. KEUNECKE²⁾ bestimmten Molvolumen von TiCl₄ keine Linearbeziehung; eine Nachprüfung der Dichte von TiCl₄ ist in Aussicht genommen, da bei der früheren Bestimmung möglicherweise durch Löslichkeit in der Sperrflüssigkeit ein Fehler entstanden sein kann.

Bei den Bleihalogeniden ist, wie Fig. 8 zeigt, die Linearbeziehung nicht erfüllt; das Schichtengitter des PbJ₂ drückt sich durch den hohen Wert des Molekularvolumens deutlich aus, während CdJ₂, das den gleichen Gittertypus besitzt, mit dem Chlorid und Bromid die Linearbeziehung erfüllt.

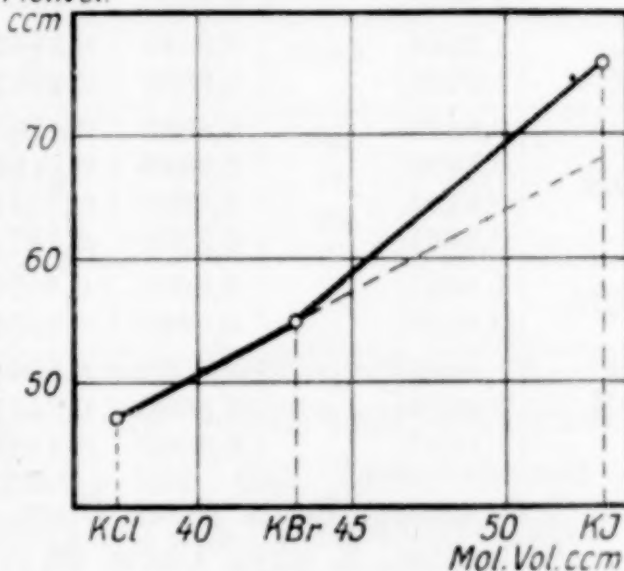


Fig. 8. Abweichung von der Linearbeziehung bei den Bleihalogeniden.

¹⁾ Der Mittelwert für NaOH liegt eine Kleinigkeit höher als der für LiOH (ähnliches beobachtet man bei LiF – NaF). In Anbetracht der Unsicherheit der Messungen haben wir aber nur abgerundete Werte für beide Stoffe angegeben.

²⁾ W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 147 (1925), 186.

Tabelle 3.
Dichtebestimmungen.

	Ein- wage	Sperr- flüssig- keit	Dichte der Sperrfl.	Ver- drängte Sperrfl.	d_4^{25}		Be- merkungen	Literatur- wert
					gef.	Mittel		
Anthracen	1,8099	H ₂ O	0,9971	1,4398	1,253	1,253	—	1,242 ¹⁾
	1,9435	„	0,9971	1,5468	1,252			1,25 ²⁾
Campher	1,0821	gesätt.	0,9972 ₅	1,0873	0,9925	0,992	—	d_4^{25} 0,9998 ³⁾
	1,0946	wäßrige	0,9972 ₅	1,0999	0,9925			
	1,3533	Lösung	0,9972 ₅	1,3626	0,9905			
TiBr ₄	0,5943	Hg	13,534	2,393	3,36	3,37	—	2,6 ⁴⁾
	0,3889	„	13,534	1,559	3,38			
TiJ ₄	0,8124	„	13,534	2,500	4,40	4,40	—	—
	0,3837	„	13,534	1,175	4,42			
	0,5798	„	13,534	1,798	4,37			
PbJ ₂	1,5732	Petrol.	0,8060	0,2090	6,07	6,06	} Gefällte Präparate A. d. Schmel- ze erstarrt	5,94 — 6,38 ⁵⁾
	1,5003	„	0,8060	0,1991	6,07			
	1,5102	„	0,8060	0,2013	6,05			
MgF ₂	0,8076	„	0,8060	0,2082	3,12 ₇	3,13	Gesintert	3,05 — 3,14 ⁶⁾
ZnF ₂	0,8419	„	0,8060	0,1371	4,95 ₀	4,95	A. d. Schmelze erstarrt	4,858 ⁸⁾
CdF ₂	1,4756	„	0,8060	0,1986	5,99	} 6,11	} Gefällt A. d. Schm. erstarrt	5,994 — 6,64 ⁷⁾
	1,2026	„	0,8060	0,1581	6,13			
	3,0624	„	0,8060	0,4045	6,10			
ZnCl ₂	1,2564	„	0,8060	0,3465	2,92 ₈	2,92 ₅	—	2,905 ⁹⁾ 2,907 ¹⁰⁾
	1,0798	„	0,8060	0,2972	2,92 ₈			
LiOH	0,8876	„	0,8060	0,4788	1,49	1,4 3 ¹¹⁾	—	—
	0,5699	„	0,8060	0,3139	1,46			
	0,6194	„	0,8060	0,3441	1,45			
	0,3441	„	0,8060	0,1872	1,48			
NaOH	1,1685	„	0,8060	0,4678	2,01 ₈	2,02 ¹¹⁾	—	2,130 ¹²⁾
	0,8140	„	0,8060	0,3253	2,01 ₇			
KOH	1,5442	„	0,8060	0,5849	2,12 ₈	2,12 ¹¹⁾	—	2,044 ¹²⁾
	0,9005	„	0,8060	0,3419	2,12 ₃			
	1,1257	„	0,8060	0,4283	2,11 ₇			

¹⁾ ORNDORFF, Journ. Amer. Chem. Soc. **17** (1895), 666.

²⁾ RUDOLFI, Z. phys. Chem. **66** (1909), 723; der gleiche Wert ergab sich als „Röntgendichte“; vgl. Int. Crit. Tables I, 347.

³⁾ MUNKER, Berzelius Jahresber. **27**, 259.

⁴⁾ Vgl. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. III, 2, S. 433.

⁵⁾ Handb. von GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM IV, 2, S. 382.

⁶⁾ Vgl. ferner VON ARKEL, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **45** (1926), 437; TERPSTRA u. WESTENBRINK, Proc. Amsterdam **29** (1926), 431.

⁷⁾ Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH.

⁸⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 374; gefälltes Präparat.

⁹⁾ W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. u. allg. Chem. **134** (1924), 133.

¹⁰⁾ BAXTER u. LAMB, Amer. Chem. Journ. **31** (1904), 229.

¹¹⁾ Für Carbonatgehalt korrigiert.

¹²⁾ FILHOL, Ann. Chim. Phys. [3] **21** (1847), 415.

Bei den Fluoriden ergaben die Präparate von ZnF_2 und CdF_2 vor dem Schmelzen etwas niedrigere Werte als nachher; offenbar sind gefällte Präparate nicht einheitlich kristallin.

Bei ZnCl_2 handelte es sich um Kontrollmessungen, die den früher gefundenen Wert bis auf eine unwesentliche Abweichung bestätigten; verfahren wurde so, wie es für zersetzliche Stoffe früher¹⁾ beschrieben ist.

Die Werte für die Alkalihydroxyde mußten für den Carbonatgehalt korrigiert werden; die Korrektur ist nur bei LiOH von Belang; vielleicht hängt auch die starke Streuung der Werte für LiOH mit einem wechselnden Carbonatgehalt zusammen.

Tabelle 4.

	Anionenvolumen	
	ber.	„Normalwert“ ²⁾
TiBr_4	19,8	20
TiJ_4	24,2!	26—28
PbJ_2	28	26—28
MgF_2	6,4	6—8
ZnF_2	5,8	
CdF_2	5,7	
ZnCl_2	18,4	16,5
LiOH	10,4	9,4 ³⁾
NaOH	8,0	
KOH	3,6!!	

In Tabelle 4 sind schließlich nach dem Vorschlage von W. BILTZ die Anionenvolumina aus den — auf -273° extrapolierten — Molekularräumen dadurch berechnet, daß das Atomvolumen des Metalls — bei Mg und den Alkalimetallen das halbe Atomvolumen — vom Mol-Volumen abgezogen ist. Man erkennt, das die Normalwerte im allgemeinen erfüllt sind. Auffällig ist einmal der geringe Wert für Jod in TiJ_4 , über den später im Zusammenhang mit Dichtebestimmungen an Molekülgittern zu berichten sein wird, und ferner der auffällig niedrige Wert für die Hydroxylgruppe im KOH , der

¹⁾ W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 247.

²⁾ Unter „Normalwert“ ist das Volumen verstanden, das sich in Verbindungen besonders häufig findet; die Nullpunktsvolumina sind bei Br und namentlich J etwas kleiner, bei F erheblich größer.

³⁾ Vgl. W. BILTZ, Ann. 453 (1927), 273.

dafür spricht, daß beim Übergang von NaOH zu KOH ein ähnlicher Wechsel im Gittertypus stattfindet, wie beim Übergang von RbCl zu CsCl; es wäre dies im Einklang mit der sprunghaften Änderung der Ausdehnungskoeffizienten (vgl. S. 19).

Herrn Professor W. BILTZ möchten wir auch an dieser Stelle für die Förderung dieser Untersuchung durch die Mittel des Instituts und für wertvolle Ratschläge herzlichen Dank aussprechen.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1928.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 47.¹⁾

**Über die Verwandtschaft von Quecksilber
zu einigen Metallen.**

Von WILHELM BILTZ und FRITZ MEYER.²⁾

Mit 6 Figuren im Text.

Die Ergebnisse der hiesigen Arbeiten über die Bildungswärmen intermetallischer Verbindungen³⁾ sind von W. BILTZ 1924 in einer Abhandlung über den Zusammenhang von Affinität und Valenzzahl und die Konstitution intermetallischer Verbindungen⁴⁾ zusammenfassend dargestellt worden. Eine spätere Abhandlung über Zinnlegierungen⁵⁾ stützte die beiden Hauptresultate. Das erste betrifft Verbindungen verschiedener Zusammensetzung von ein und demselben Metallpaare und lautet: Addiert ein verbundenes Metallpaar noch mehr Atome einer schon vorhandenen Art, so vollzieht sich dies energetisch nach Art der Bildung von Komplexverbindungen. Der Sicherheit dieses Befundes gereicht es gewiß nicht zum Nachteile, daß eine zutreffende Empfindung schon früher anderen Autoren eine ähnliche Auffassung nahegelegt hat. So hat Herr F. FOERSTER, wie er uns freundlicherweise mitteilte, bereits 1894⁶⁾ die intermetallischen Verbindungen den kristallwasserhaltigen Stoffen und den Doppelsalzen an die Seite gestellt und BERTHELOT⁷⁾ war eine gewisse Ähnlichkeit in der thermochemischen Abstufung bei der Bildung von Natriumamalgamen mit der bei Salzhydraten auftretenden nicht entgangen.

¹⁾ Abh. 46, W. BILTZ und G. BALZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 170 (1928), 342.

²⁾ Ausführlicheres über Einzelheiten findet sich im Manuskript-Exemplare der Dissertation von FRITZ MEYER, Hannover 1927. Vgl. auch FRITZ MEYER Diplomarbeit, Hannover 1925.

³⁾ W. BILTZ und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 1; 129 (1923), 141; 134 (1924), 1, 13, 25.

⁴⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 134 (1924), 37.

⁵⁾ W. BILTZ u. W. HOLVERSCHEIT, Z. anorg. u. allg. Chem. 140 (1924), 261.

⁶⁾ F. FOERSTER, Naturw. Rundschau 9 (1894), 453; Z. anorg. Chem. 10 (1895), 309.

⁷⁾ BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. [5] 18 (1879), 456.

Als zweite Erkenntnis hatte sich ergeben, daß intermetallische Verbindungen in der Regel um so fester sind, je unedler ihre Konstituenten. Angesichts des sehr häufigen Fehlens der Salzvalenzzahlen bei intermetallischen Verbindungen hatte man wohl geglaubt, bei Erörterungen über die Bindungskräfte hier solche elektrochemischer Art ganz ausschalten zu müssen. Durch die Messung der Bildungswärmen war aber mit dem genannten Resultate der Beweis erbracht, daß das keineswegs nötig ist. Man wird vielmehr auch bei den intermetallischen Verbindungen mit mehr oder minder ausgeprägten Ionenbindungen rechnen müssen, und es wäre wahrscheinlich nützlich, wenn man bei Betrachtungen über das Wesen der intermetallischen Verbindungen, wie wir solche u. a. A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN¹⁾ und W. HUME-ROTHERY²⁾ verdanken, auf das Ergebnis der calorimetrischen Messungen Bezug nähme.³⁾ Man kann nach den letzten Ergebnissen aus dem hiesigen Laboratorium auch auf ganz unabhängigem, volumchemischen Wege einen Maßstab für die Beteiligung von Ionen bei der Verknüpfung zweier Metalle gewinnen; hierüber soll in Bälde Näheres mitgeteilt werden. In dem hier vorliegenden Berichte wird der Versuch fortgesetzt, auf dem Wege der energetischen Messung einiges neue Material zur Stütze der gewonnenen Erkenntnis beizubringen. Das Quecksilber schien als Edelmetall besonders geeignet, weil es zahlreiche Verbindungen eingeht und weil zu erwarten war, daß deren Stabilität in recht unterschiedlicher Weise von der Edelart des Partners beeinflußt werde. Experimentell hatten wir bei der Leichtflüchtigkeit des Metalles den Vorteil, dem bisher bei den Metallen allein benutzten Verfahren der calorimetrischen Messung die tensimetrische Analyse an die Seite stellen zu können. Es wurden die Amalgame von Gold, Cerium, Thallium und Natrium geprüft.

I. Tensimetrisch gemessene Amalgame.

Versuchsanordnung. Dynamische Verfahren, wie sie zu Dampfdruckmessungen an einheitlichen Bodenkörpern geeignet sind, können bei den Bestimmungen von Dissoziationsdrücken an einem

¹⁾ A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, u. a. Z. f. Metallkunde 18 (1926), 279.

²⁾ W. HUME-ROTHERY, Phil. Mag. [7] 5 (1928), 173.

³⁾ Beispielsweise auch zur Unterscheidung von Mischkristallen und Verbindungen; bei der Bildung einer Verbindung zwischen Aluminium und Magnesium wird eine sehr beträchtliche Wärmemenge entwickelt, bei der Bildung von Mischkristallen aus diesen Metallen aber, wie R. F. MEHL und B. J. MAIR, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 55 fanden, gar keine.

sich verändernden Bodenkörper im allgemeinen höchstens Orientierungswerte liefern, weil die oberflächliche Verarmung an dem flüchtigen Reaktionsteilhaber im Bodenkörper kaum schnell genug ausgeglichen werden kann. Wir wählten daher ein statisches Verfahren und benutzten als Nullinstrument ein mit geschmolzenem Natrium-Kaliumnitrat-Eutektikum gefülltes **U**-Rohr („Isoteniskop“).¹⁾

Die Substanz befand sich in einem Kölbchen *k* (Fig. 1), das Eutektikum in *u*; bei *o* schloß sich ein Hahn und eine Leitung an, in der mittels Wasserstrahlpumpe, Luftschleuse und Pufferflasche der nötige an einem Tensimeter abzulesende Gegendruck eingestellt wurde. Das Isoteniskop wurde zunächst zur Beseitigung von Fremdtension evakuiert und der Hahn geschlossen; alsdann wurde von unten her ein Heizbad so hoch gegen das Isoteniskop gehoben, daß das **U**-Rohr mit dem Eutektikum eintauchte. Erst nachdem das Eutektikum geschmolzen war, tauchte man auch das Substanzkölbchen in das Heizbad²⁾ und nahm nach Öffnen des Hahnes sofort die Einstellung und Messung des Gegendruckes vor. Als Heizflüssigkeit diente ebenfalls das Salpeterbad, das von 220 bis gegen 500° verwendbar ist. Die Schmelze ist leicht beweglich und völlig klar durchsichtig, besonders wenn durch einigen Gebrauch anfänglich

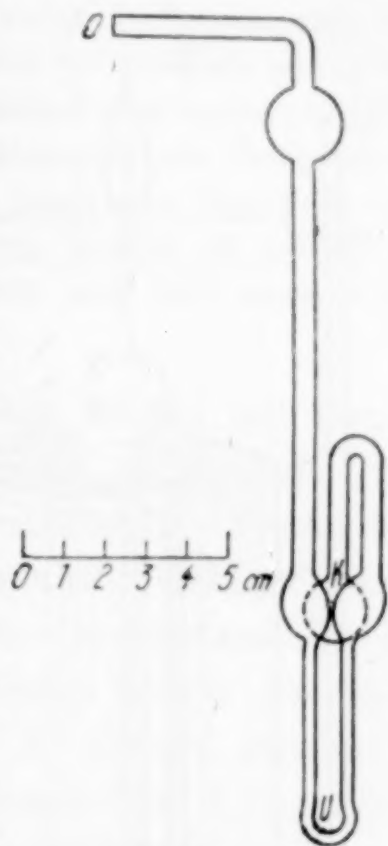


Fig. 1.

Einfaches Isoteniskop.

vorhandene Verunreinigungen der Nitate wegoxydiert sind. Das Eutektikum wurde in einem weiträumigen Jenaer Zylinder von der Form eines großen Reagenzglases (32 cm Höhe; 8,5 cm Durchmesser) geschmolzen; Isoteniskop, Rührer und Thermoelement hatten darin bequem Platz. Da es unmöglich war, mit Gasheizung eine einigermaßen brauchbare Temperaturkonstanz zu erhalten, wurde ein besonderer elektrischer Heizbacken-Ofen gebaut, der erlaubte, den Inhalt des Heizbades zu beobachten und der für mancherlei Zwecke

¹⁾ Vgl. A. SMITH und A. W. C. MENZIES, Journ. Amer. Chem. Soc. 32 (1910), 897.

²⁾ Als man Evakuieren, Schmelzen des Eutektikums und Heizen der Substanz gleichzeitig vornahm, war nicht zu vermeiden, daß dabei sehr viel Quecksilber aus dem Amalgam wegdampfte und damit die gewünschte Versuchskonzentration stark verändert wurde.

nützlich ist.¹⁾ In Fig. 2 ist a) der Ofen halbperspektivisch und b) im Querschnitt skizziert.

Ein starkes Eisenblech von 30 cm Länge und 15 cm Breite war um die Längsachse halbrund so gebogen, daß seine Krümmung der des Heizbadzylinders entsprach. Über eine doppelte Lage Asbestpapier und eine fast völlig eingetrocknete Masse aus Magnesia und Wasserglas wurden auf das Blech um seine Längsrichtung 20 Windungen eines 1 mm starken Chromnickeldrahtes so gelegt, daß der Draht in die Magnesiamasse gut einschnitt und somit isoliert und vor

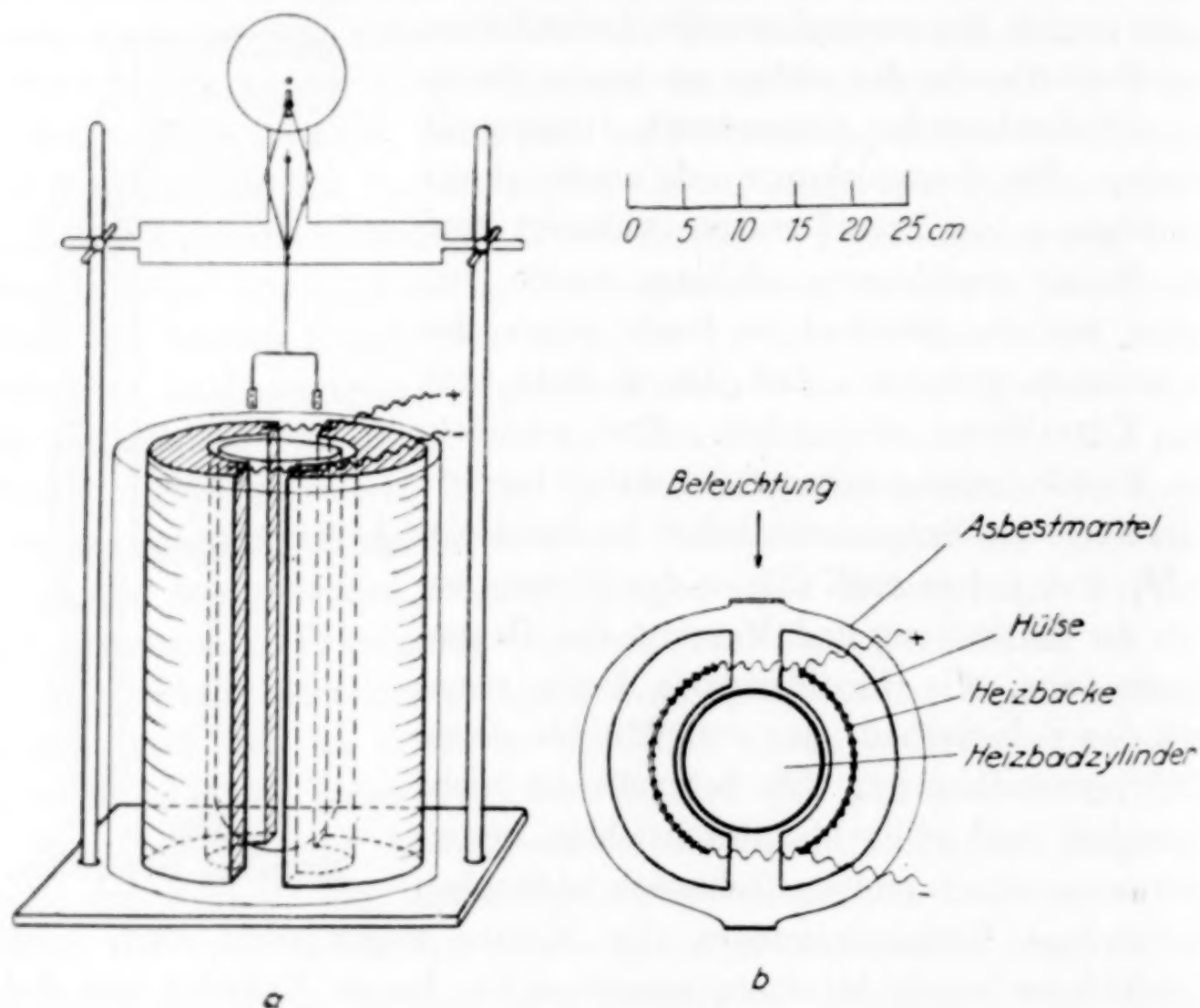


Fig. 2.

Luft einigermaßen geschützt blieb, wenn man die fertige Wicklung nochmals mit Masse überstrich. Eine zweite Heizbacke wurde ebenso hergestellt; beide wurden gut getrocknet. Jede Heizbacke wurde mit Kieselgur in eine Hülse aus Eisenblech verpackt und die Hülse mit einem 5 mm starken Deckel aus Asbestschiefer verschlossen, durch den die Stromleitungen gingen. Die beiden Heizkörper waren parallel an 110 Volt geschlossen und die Hülzen seitlich dem Heizbadzylinder so weit genähert, daß zwischen ihnen auf jeder Seite ein freier Durchblick von 3 cm Breite blieb. Das Ganze wurde mit einem Asbestmantel umgeben, der zwei gegenüberliegende Glasfenster trug, das eine zur Beleuchtung des Heiz-

¹⁾ Dieser Ofen ist als eine „Etablissementserfindung“ zu bezeichnen; am meisten war an ihr wohl Herr W. KLEMM beteiligt, der den Ofen neuerdings auch zu vielen anderen Arbeiten benutzte.

badinhaltendes, das zweite zur Beobachtung. Das Heizbadgefäß hatte eine Asbestbekleidung, die zwei gegenüberliegende Streifen 3 : 28 cm frei ließ; es wurde von einem mit Asbestschnur bewickelten Stativring gehalten. An diesem konnte man beim Unterbrechen einer Messungsreihe das Heizbad handhaben, um das Nitratbad auszugießen. Wurde das unterlassen, so zersprang das Glas beim Erstarren seines Inhaltes. Der Ofen stand auf einem Gestell, auf dem er hochgekurbelt und so von unten her bis zum Eintauchen des Isoteniskops gehoben werden konnte. Zum Durchmischen der Schmelze diente ein Vertikalrührer aus Nickel mit 3 durchlochenden Rührerblättern, der auf 6 cm Hubhöhe und 60—80 Schläge pro Minute eingestellt war. Das Nickelblech wurde durch das Salpeterbad nicht angegriffen. Dank der gleichmäßigen Heizung, der guten Isolierung und der starken Rührung war die Temperaturkonstanz des Bades vortrefflich; auf 15 cm Schichtlänge im Innern des Bades war mit den verwendeten Pyrometern (Ag/Ni-Thermoelement oder Edelmetall-Thermoelement von Heraeus) ein Temperaturunterschied kaum wahrzunehmen; die Schwankungen lagen also innerhalb von etwa 0,2—0,3°. Die Wirtschaftlichkeit der Vorrichtung freilich ist gering; es waren zur Erreichung von Temperaturen zwischen 200 und 350° etwa 8 bis 15 Amp./110 Volt nötig.

1. Goldamalgame. Hier wie im folgenden wurde mit Säure gereinigtes und im Vakuum destilliertes Quecksilber verwendet. Das Gold wurde durch Fällen einer Goldchlorwasserstoffsäure-Lösung mit SO_2 und Trocknen bei 150—160° in lockerer, reaktionsfähiger Form erhalten. Zur Bereitung der Amalgame wurden die Bestandteile in ein kleines Einschmelzrohr gebracht, das möglichst knapp oberhalb des Substanzgemisches abgeschmolzen wurde; es wurde, geschützt durch ein Porzellanschmelzrohr, in einem Tammann-Ofen 1 Stde. auf 500—550° erhitzt, doch so, daß die Spitze im heißesten Teile des Ofens war, also kein Quecksilber sich durch Fortdestillieren abtrennen konnte; man kühlte langsam ab. Amalgame zwischen 23 und 25% Hg blieben nach dem ersten Erhitzen oft sichtlich uneinheitlich und mußten dann noch einmal erhitzt werden. Nach vorliegenden Angaben von BRALEY und SCHNEIDER (vgl. weiter unten) hätte man erwarten sollen, daß sämtliche Mischungen mit mehr als 15% Hg bei 500° geschmolzen gewesen wären; das war aber nicht der Fall. Erst die Präparate mit über 25% Hg waren sichtlich geschmolzen gewesen; die an Quecksilber ärmeren waren nur gesintert. Über die Eigenschaften der Amalgame sagt die folgende Zusammenstellung einiges aus.

Proz. Hg	Farbe	Mechanische Eigenschaften
3 bis etwa 15	gelb, aber heller gelb als Gold	} Mit dem Messer schneidbar Über 25% spröde, in einer Achatreibschale pulverisierbar
18 bis 24,6	hellgraugelb	
24,8 bis 35 u. darüber	grau	

Der Farbunterschied zwischen 15 und 18% ist nicht sehr scharf, aber unverkennbar; der Unterschied zwischen 24,6 und 24,8% war ungemein deutlich und charakteristisch und z. B. bei den Versuchen Nr. 13—15 der Tab. 1 sehr gut zu erkennen, wo die Farbe der Prä-

Tabelle 1.

Quecksilbertensionen von Goldamalgamen.

Einwagen 4—8 g¹⁾; die p/t -Werte sind in der Reihenfolge der Messungen angegeben.

Nr.	Proz. Hg ²⁾	t^0	p in mm	t^0	p in mm	Q nach VAN'T HOFF
1	7,4	252	16,9	327	78,3	13,1
	7,4	299	47,3	349	118	
2	11,2	264,5	43,8	312	110	12,2
	11,2	293	78,7	331,5	157	
3	13,2	250,5	33,8	306	112	12,9
	13,0	280	66,8	328	170	
4	15,4	263	55,8	311	152,5	12,7
	14,7	293	107	331	217	
5	16,0	280	87,5	307	153,5	12,8
	15,8	293	115	327,5	223,5	
	—	288,5	106,5	258	53,8	
6	17,8	306,5	195	283,5	122	13,0
	17,3	299	168	256,5	67,3	
7	19,3	267,5	93,9	319	259	12,5
	18,6	296	170	275	111	
	—	306	205	—	—	
8	21,1	265,5	87,7	298,5	178	13,2
	20,6	280,5	124	318	264	
9	21,8	299	183	270,5	101	13,3
	21,4	315	256	280,5	121,5	
10	22,55	260	90,1	304,5	230	12,9
	21,9	283	148	317	288	
11	23,1	275,5	127	308	242	
	22,2	295	191,5	257	83,8	
12	24,3	283	158,5	255	83,9	12,9
	23,0	301	224	—	—	
13	24,8	246	66,5	307	252	13,3
	23,2	281	147	270	115	
14	25,75	291	195	275,5	136	13,4
	23,6	310	280	249,5	73,2	
15	25,8	249	72,4 (72,1 ³⁾)	304	271 (269 ³⁾)	14,2
	24,6	273	133 (132 ³⁾)	—	—	

¹⁾ Die große Menge machte Quecksilberverluste ziemlich unschädlich und zudem brauchte man die sehr kleine Menge Quecksilberdampf in der Isoteniskopkugel nicht zu berücksichtigen, weil sie sich gar nicht wieder mit der Substanz vereinigte (schnelles Abkühlen!).

²⁾ Die erste Zahl gibt die Zusammensetzung der Amalgame vor dem Versuch, die zweite die nach der Messung; diese ist die maßgebliche, weil das Quecksilber nur im Anfange der Messung entwich.

³⁾ Dampfdrucke reinen Quecksilbers.

parate vor dem Versuche grau, nachher hellgelb war. Die Untersuchung geätzter Schliffe gab wegen der Weichheit der meisten Legierungen keine sehr sichere Auskunft. Immerhin ließen sich in Legierungen zwischen 33 und 25,8% zwei verschiedene Gefügebestandteile deutlich unterscheiden. Auch etwas unterhalb 21% Hg konnte man zwei Phasen einigermaßen gut erkennen, während die Legierungen zwischen 25,8 und 21,3% Hg sowie die Legierungen mit weniger als 15% Hg mehr oder weniger einheitlich aussahen.

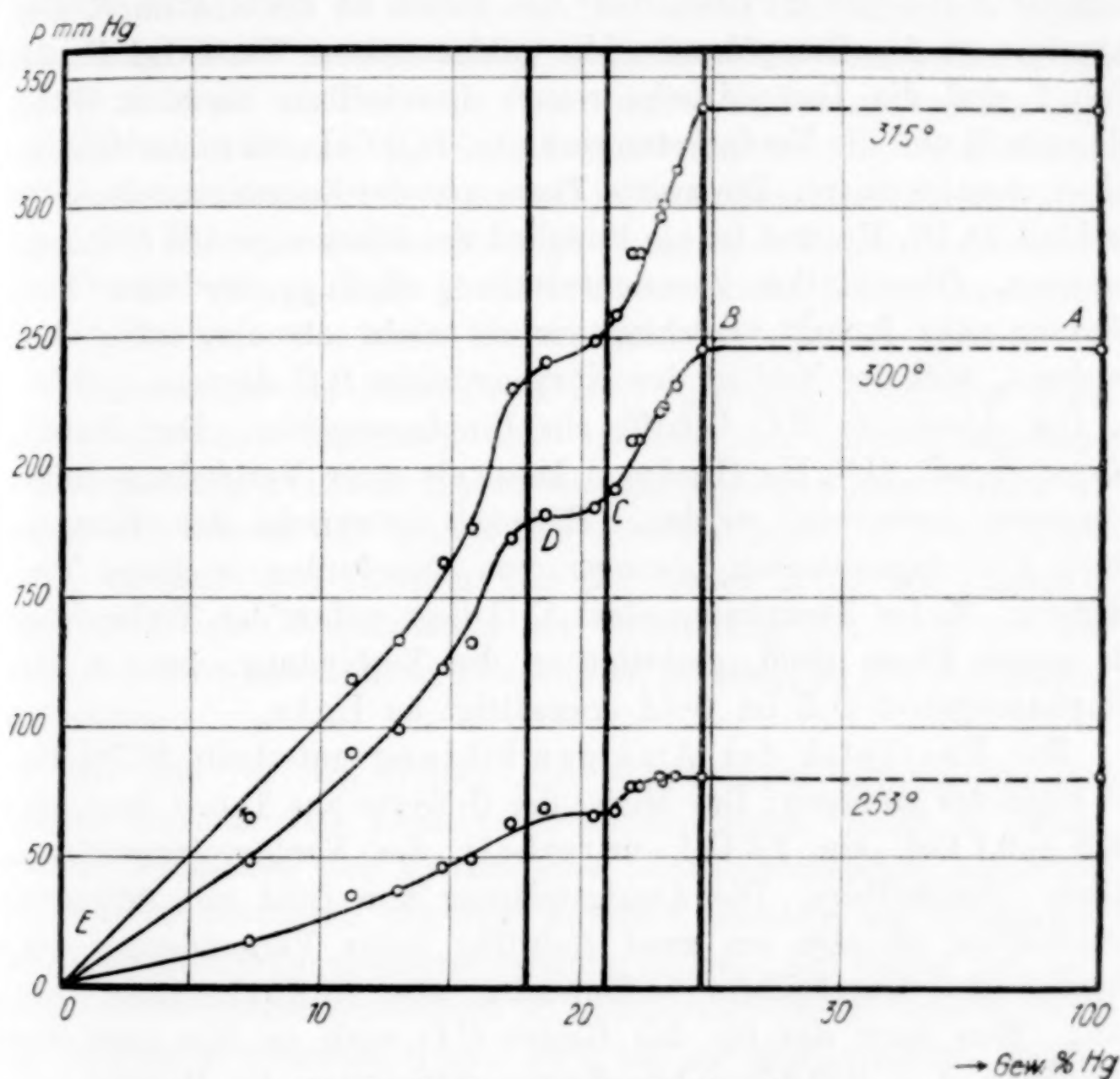


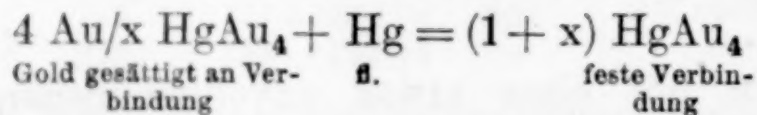
Fig. 3. Isothermen der Goldamalgame.

Vorversuche mit einer etwas unvollkommeneren Anordnung hatten gezeigt, daß Legierungen mit 28 und 35% Hg zwischen 250 und 330° denselben Dampfdruck besitzen, wie reines Quecksilber ihn zeigt. Bei 25% begannen die Drucke zu fallen. Über die Hauptversuchsreihe unterrichtet Tab. 1. Zur Analyse verglühte man jeweils verschiedene Teile der Präparate und kontrollierte an dem Verlust an Quecksilber ihre Gleichmäßigkeit. Die Zuordnung der

reziproken absoluten Beobachtungstemperaturen und der Logarithmen der Dampfdrucke ergeben Grade, aus denen man einerseits nach VAN'T HOFF die in der letzten Spalte der Tabelle vermerkten Verdampfungswärmen pro g-Atom Quecksilber ableitete und zweitens für die Temperaturen von 253°, 300 und 315° C die Drucke interpolierte, die den 15 untersuchten Bodenkörpern entsprachen. Hiernach sind die Isothermen der Fig. 3 gezeichnet.

Die Isothermen lassen 4 Abschnitte erkennen.¹⁾ 1. Im Abschnitte *A B* liegen 2 Phasen vor; von diesen ist die eine durch den Absolutwert der Dampfdrucke [die geklammerten Werte bei Nr. 15 Tab. 1 sind die Dampfdrucke reinen Quecksilbers nach A. W. C. MENZIES²⁾] und die Verdampfungswärme, 14,2 Cal., als reines Quecksilber charakterisiert. Die zweite Phase von der Zusammensetzung *B* enthielt 24,7% Hg und ist als Endglied der Mischungsreihe *C B* aufzufassen. Obwohl ihre Zusammensetzung $\text{HgAu}_{3,1}$ der einer Verbindung nahe kommt, möchten wir sie nicht als eine solche bezeichnen, weil der Verlauf des Kurvenstückes *B C* dagegen spricht. 2. Der Abschnitt *B C* betrifft ein Einphasengebiet. Der Bodenkörper *C* mit 21% Hg ($\text{HgAu}_{3,8}$) kann als einer Verbindung nahekommend betrachtet werden. Hiernach entspricht das Kurvenstück *B C* ungesättigten Lösungen von Quecksilber in dieser Verbindung. 3. Im Zweiphasengebiet *C D* liegt neben der Verbindung als zweite Phase Gold, gesättigt an der Verbindung, vor. 4. Im Einphasengebiet *D E* ist Gold ungesättigt an HgAu_4 .

Zur Energetik der Amalgambildung unterhalb 24,7% Hg ist folgendes zu sagen: Das Mittel der *Q*-Werte aus Tab. 1 liegt mit $12,9 \pm 0,1$ Cal. um 1,3 Cal. unterhalb der Verdampfungswärme reinen Quecksilbers. Die Amalgamierung von Gold mit flüssigem Quecksilber ist also ein zwar freiwillig unter Verminderung der Tension des Quecksilbers verlaufender, aber endothermer Vorgang. Man kann das für das Gebiet *C D* auch an den nach der Gleichung $A = RT \Delta \ln p$ berechneten Affinitäten der Reaktion:



zeigen, die für die Temperaturen 315, 300 und 253° folgende positive Werte annehmen: 0,4, 0,35, 0,2 Cal., d. h. sie sinken mit fallender

¹⁾ Bei unserer Beschreibung ist noch kein Gebrauch von der Begriffsbildung und Terminologie gemacht worden, die WESTGREN und PHRAGMÉN für gewisse intermetallische Phasen gegeben haben. Nach Bedarf ließe sich das ergänzen.

²⁾ A. W. C. MENZIES, Z. phys. Chem. 130 (1927), 91.

Temperatur. Der Wärmeverbrauch bei der Amalgamierung ist in zwei Einzelbeträge zu zerlegen: Die Bildungswärme der Verbindung und die Lösungswärme bei der Entstehung der Mischkristalle aus Verbindung und Quecksilber bzw. Gold. Es kann der erste Posten negativ sein; es kann aber auch die Verbindungswärme positiv sein; dann ist aber der Zahlenwert kleiner als der der negativen Lösungswärme. Weil endotherme intermetallische Verbindungen selten sind, dagegen bei der Entstehung von Lösungen sehr häufig Wärme verbraucht wird, liegt es näher, die Zerlegung der negativen Amalgamierungswärme in der zuletzt genannten Art vorzunehmen. Es könnte vielleicht die Konstanz dieser negativen Summe von Lösungs- und Bildungswärme, — 1,3 Cal., merkwürdig und die Mittelbildung in Tab. 1 unzulässig erscheinen, weil ja Lösungswärmen verschiedener Art in den Betrag eingehen. Dazu ist zu sagen, daß man die Sicherheit des Absolutbetrages dieses ja als Differenz großer Zahlen ermittelten kleinen Energiewertes nicht überschätzen darf.

Hinsichtlich des Abschnittes *BC* wäre auch noch eine etwas andere Deutung möglich, daß nämlich die Zusammensetzung der Verbindung zwischen HgAu_4 und HgAu_3 liegt; diese Verbindung würde sich sowohl mit Quecksilber mischen (oberer Teil der Kurve *BC*), wie mit Gold (unterer Teil der Kurve *BC*). Im Punkte *C* lägen gesättigte Mischkristalle der Verbindung mit Gold vor und längs *CD* wäre neben dieser Phase Gold, gesättigt an der Verbindung, vorhanden.

Mit den für das Gebiet *BE* vorliegenden Ergebnissen sind frühere Befunde von PARRAVANO im Einklange. Nach N. PARRAVANO¹⁾ statischen und dynamischen Tensionsversuchen ergab sich bei den Temperaturen von 150° aufwärts ebenfalls ein Druckabfall bei der Bodenkörper-Zusammensetzung HgAu_3 . Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen bezeichnen N. PARRAVANO und P. JOVANOVIČ²⁾ die Amalgame zwischen 0 und 10% Hg als Mischkristalle, welcher Auffassung wir uns anschließen. Für das Gebiet *AB* ist einiges zu ergänzen, was sich auf tiefere Temperaturen und höhere Drucke bezieht, als wir sie anwandten. Das Eutektikum an der Quecksilberseite fällt praktisch mit reinem Quecksilber zusammen, wie nach PARRAVANO noch G. T. BRITTON und J. W. Mc BAIN³⁾ feststellten,

¹⁾ N. PARRAVANO, Gazz. chim. 48, II (1918), 123.

²⁾ N. PARRAVANO und P. JOVANOVIČ, Gazz. chim. 49, I (1919), 1.

³⁾ G. T. BRITTON und J. W. Mc BAIN, Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926), 593.

und wie es G. TAMMANN und TH. STASSFURTH¹⁾ für das System Cu/Hg fanden. Für die Bildung von Verbindungen in diesem Gebiet liegen folgende Anzeichen vor; für Hg_9Au , Schmelzp. 342° , ein Maximum auf der Kurve der von BRITTON und MC BAIN unter Druck bestimmten Löslichkeiten. Für Hg_3Au_2 ein von PARRAVANO auf Abkühlungskurven bei 100° beobachteter thermischer Effekt, sowie Tensionsmessungen im selben Temperaturgebiete. Bei 100° fanden auch S. A. BRALEY und R. F. SCHNEIDER²⁾ Wärmeeffekte. Im übrigen lassen sich aber die Ergebnisse von BRALEY und SCHNEIDER mit solchen anderer Autoren und den hiesigen höchstens dann einigermaßen in Einklang bringen, wenn man die von ihnen angegebenen Bodenkörper-Konzentrationen stark korrigiert; offenbar war von BRALEY und SCHNEIDER der bei diesen Druckversuchen im Gasraume befindliche Anteil des Quecksilbers nicht berücksichtigt worden.

Die wesentlichsten neuen Kennzeichen des Goldamalgams sind hiernach also folgende: Bei $250\text{--}350^\circ$ bilden sich zwischen 0 und 25% Hg mehrere Mischkristallreihen und eine Verbindung, deren Goldgehalt der Formel HgAu_4 entspricht oder etwas kleiner ist. Die Phase von der Zusammensetzung HgAu_3 ist ein gesättigter Mischkristall. Die Amalgamierung von Gold mit flüssigem Quecksilber verläuft in diesem Gebiet schwach endotherm und bei mittlerer Konzentration mit einer Affinität $< 0,5$ Cal. pro g-Atom Hg. Über 25% Hg liegt neben der Phase HgAu_3 , mit dieser nicht mischbar, Quecksilber vor. Im quecksilberreichen Gebiete treten nach PARRAVANO bzw. BRITTON und MC BAIN bei niederen Temperaturen bzw. hohen Drucken noch die Verbindungen Hg_3Au_2 und Hg_9Au auf, deren Beständigkeit nach diesen Bildungsbedingungen zu urteilen noch geringer sein muß.

2. Ceramalgame. CL. WINKLER³⁾ hatte gefunden, daß sich metallisches Cer in Quecksilber löst; W. MUTHMANN und H. BECK⁴⁾ haben Legierungen bis zu 16,55% Cergehalt dargestellt und H. KELLERMANN⁵⁾ hat die etwaige technische Verwendbarkeit der leicht- bzw.

¹⁾ G. TAMMANN und TH. STASSFURTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 357.

²⁾ S. A. BRALEY und R. F. SCHNEIDER, Journ. Amer. Chem. Soc. **43** (1921), 740.

³⁾ CL. WINKLER, Ber. **24** (1891), 883.

⁴⁾ W. MUTHMANN und H. BECK, Ann. **331** (1904), 56.

⁵⁾ H. KELLERMANN, Die Ceritmetalle, Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden **27** (1912), 88, Halle a. S.

selbstentzündlichen Amalgame besprochen. Aber es war bisher unbekannt geblieben, ob Cer mit Quecksilber Verbindungen eingeht und welche Verwandtschaft sich gegebenenfalls dabei äußert. Das nachfolgend beschriebene tensimetrische Zustandsdiagramm beantwortet diese Fragen.

Das benutzte Cermaterial stammte aus der Fabrik Rhenania-Kunheim & Co. A.-G., Berlin, und besaß laut Werksanalyse die folgende Zusammensetzung:

98	% Ce (frei von anderen seltenen Erdmetallen ¹⁾)
0,7	Fe
0,2	Al
0,14	Ca
0,18	Si
0,19	Mg
0,15	Na
99,56	

Ceramalgame, besonders solche mit 15% Cer und darüber, sind in hohem Maße pyrophor; sie verbrennen an der Luft mit weißer Flamme. Die Reaktionsfähigkeit der Amalgame machte einige Abänderungen an dem für Goldamalgame benutzten Geräte nötig. Die Luftschleuse wurde an eine Leitung für getrocknete Kohlensäure²⁾ angeschlossen; zum Evakuieren benutzte man eine Gaedepumpe; das Isoteniskop wurde aus Jenaer Geräteglas gefertigt und es mußte also zwischen ihm und der Hauptleitung ein Hartglas-Weichglasschliff eingeschaltet werden. Als Heizbad und als Sperrflüssigkeit im Isoteniskop verwendete man wiederum das Salpetergemisch, obwohl wir dies bei der Feuergefährlichkeit des Amalgams gern vermieden hätten; aber das im Isoteniskop als Ersatz verwendete KCl/AgCl-Eutektikum reagierte mit Quecksilberdampf unter Abscheidung metallischen Silbers und eine Verwendung des Heizbadzylinders als Luftbad ohne Flüssigkeitsfüllung gab keine ausreichende Temperaturkonstanz.

Die Legierungen wurden im Substanzkölbchen des Isoteniskops hergestellt und zwar so, daß man zunächst ein 3—4%iges, flüssiges bis teigiges Amalgam bereitete und zu den höheren Konzentrationen durch Abdestillieren von Quecksilber kam. Das Verfahren ist zwar umständlich, sichert aber einwandfreie Präparate.

¹⁾ Die Einwägen wurden auf reines Cer reduziert.

²⁾ CO₂ wirkte auch bei 400° nicht auf Ceramalgame ein. Weder Kohlenstoff noch Quecksilber wurden ausgeschieden, wie nach der Gleichung $\text{CO}_2 + \text{CeHg}_4 = \text{CeO}_2 + \text{C} + 4\text{Hg}$ zu befürchten gewesen wäre.

Das Isoteniskop besonderer Form (vgl. Fig. 4) wurde von *F* aus mit CO_2 gefüllt, während *B* verschlossen blieb. Von *D* aus wurden etwa 24 g Hg in das Kölbchen *K* gefüllt. Man erhitzte das Quecksilber darin auf $340\text{--}350^\circ$ (Sandbad)¹⁾ und trug allmählich 1 g Cer-Drehspäne ein. Um ein gleichmäßiges Amalgam zu erhalten, behielt man die Temperatur von 350° noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei und schüttelte den Kölbcheninhalt gut durch. Zur Anreicherung des Cers drehte man das Isoteniskop um den Schliff *F* als Achse so, daß das Kölbchen *K* in nahezu horizontale Lage kam, führte in *R* eine gewogene Kupferspirale ein und erhitzte *K* in einem

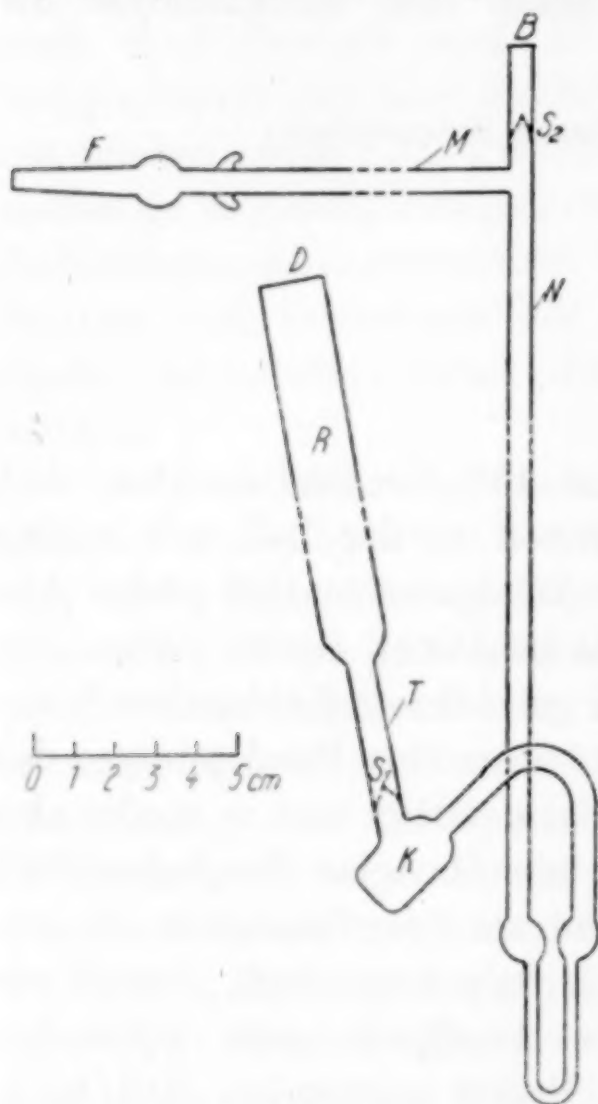


Fig. 4.

Isoteniskop für Ceramalgame.

und konnte von dort ausgegossen und gewogen werden. War es dazu zu wenig, so schnitt man den oberen Teil des Gerätes bei *N* ab, wog ihn, entfernte den Quecksilberanflug und wog wieder. Wie sich herausstellte, war der Druck nur im Gebiete zwischen 14 und $15,2\%$ Cer stark abhängig von der Bodenkörperzusammensetzung. Dort mußte also die Konzentration eng eingegabelt werden; in den übrigen Gebieten war das nicht nötig.

Die Legierungen zwischen 3 und 15% waren hellgrau und hinterließen in Berührung mit der Glaswand einen Quecksilberspiegel. Bei 15% Cer trat keine Spiegelbildung mehr auf, das Präparat war gleich-

Sandbade auf 350° , während von *F* aus Kohlendioxyd durch den Apparat strich. Das ausgetriebene Quecksilber (7–23 g) wurde von der Kupferspirale aufgenommen und mit dieser gewogen. Aus der Einwage und dem Quecksilberverlust berechnete sich die Bodenkörperzusammensetzung. Schließlich wurde *R* abgeschmolzen, das Kölbchen an das U-Rohr gedrückt, durch *B* das Eutektikum eingefüllt und dort zugeschmolzen. Bei Legierungen mit $<15\%$ Cer stellte sich der Druck in 15 bis 45 Minuten ein und blieb bis auf 1 mm Salpeterdruck im Nullmanometer konstant; über 15% Cer dauerte es 1–2 Stdn., bis eine ähnlich vortreffliche Konstanz erreicht war.

Eine Entnahme kleiner Mengen Quecksilbers (0,7–0,05 g) aus den Amalgamen konnte zwischen den Einzelmessungen vorgenommen werden, ohne daß eine neue Beschickung nötig wurde. Man stellte im linken Schenkel des Isoteniskops Unterdruck her, so daß etwas Quecksilberdampf durch die Sperrflüssigkeit trat und sich bei *N* verdichtete; das Quecksilber wurde bei *M* gesammelt

¹⁾ Wenn das Quecksilber siedete, ging die Reaktion zu heftig unter Feuererscheinung von statten.

Tabelle 2.

Quecksilbertensionen von Ceramalgamen.

Zusammensetzung berechnet aus der Einwage an Ce und Hg und der Menge des abdestillierten Quecksilbers.

Die p/t -Werte sind in der Reihenfolge der Messungen angegeben.

Nr.	Proz. Ce ¹⁾	Proz. Ce, Mittel	t°	p in mm	t°	p in mm
1	14,8	14,8	350	147	336	109
	—	—	335	109	350	151
2	15,7	16,2	362	189	332	86
	16,8	—	334	94	325	71
	—	—	373	251	—	—
3	12,3	13,0	328	428	334	486
	13,6	—	324	390	350	634
	—	—	324	385	—	—
4	13,6	14,0	261	89	298	210
	14,4	—	351	579	322	339
5	14,5	14,7	272	69	320	220
	14,9	—	300	140	346	367
	—	—	301	137	—	—
6	14,9	15,0	359	295	330	200
	15,1	—	341	232	284	87
7	15,1	15,2	355	222	301	96
	15,25	—	324	144	265	46
8	15,25	15,3	270	12	—	—
	15,4	—	337	103	—	—
9	15,4	15,45	329	92	343	129
	15,5	—	286	24	324	82
10	15,5	15,7	277	17	333	92
	15,9	—	364	217	302	41
	—	—	342	120	—	—
11	15,9	16,8	355	177	—	—
	17,7	—	330	88	—	—
12	22,5	23,4	351	158	298	34
	24,2	—	351	144	—	—
13	24,2	26,7	355	156	—	—
	29,1	—	354	147	—	—
14	29,1	29,7	354	162	—	—
	30,3	—	—	—	—	—
15	35,4	39,1	359	187	—	—
	42,8	—	—	—	—	—
16	47,9	51,3	348	145	—	—
	54,7	—	313	50	—	—
17	54,7	56,9	283	19	—	—
	59,1	—	—	—	—	—

mäßig grau. Präparate mit mehr Cer hatten schwarze Punkte und Flecke; bei hohem Cergehalt war fast alles schwarz und bestand aus koksartigen Brocken, die zu einem Pulver zerrieselten. Nach

¹⁾ Die erste Zahl gibt die Zusammensetzung vor dem Versuche, die zweite die nach der Messung. In den entscheidenden Versuchen sind die Unterschiede sehr klein; es wurde gemittelt.

den Tensionsmessungen der Tab. 2 ist in Fig. 5 die 340°-Isotherme und in Fig. 6 eine logarithmische Tensionskurve gezeichnet. Hier, nach bildet Cer mit Quecksilber das Certetramercurid CeHg_4 ,

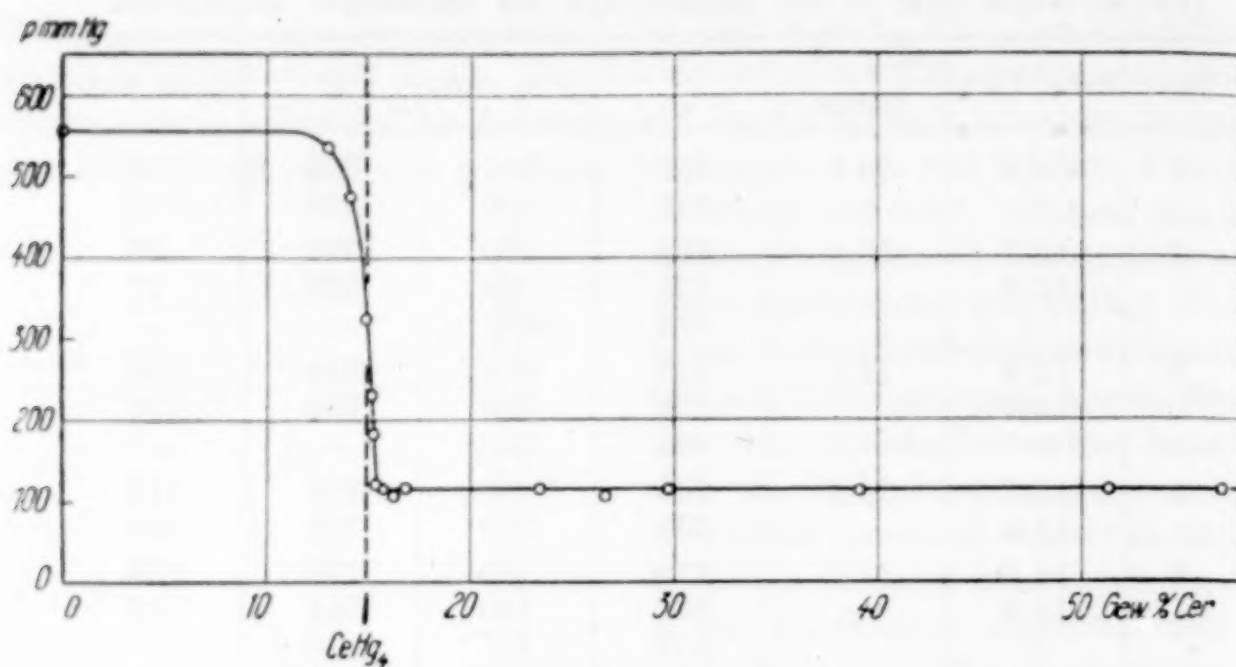


Fig. 5. 340°-Isotherme der Ceramalgame.

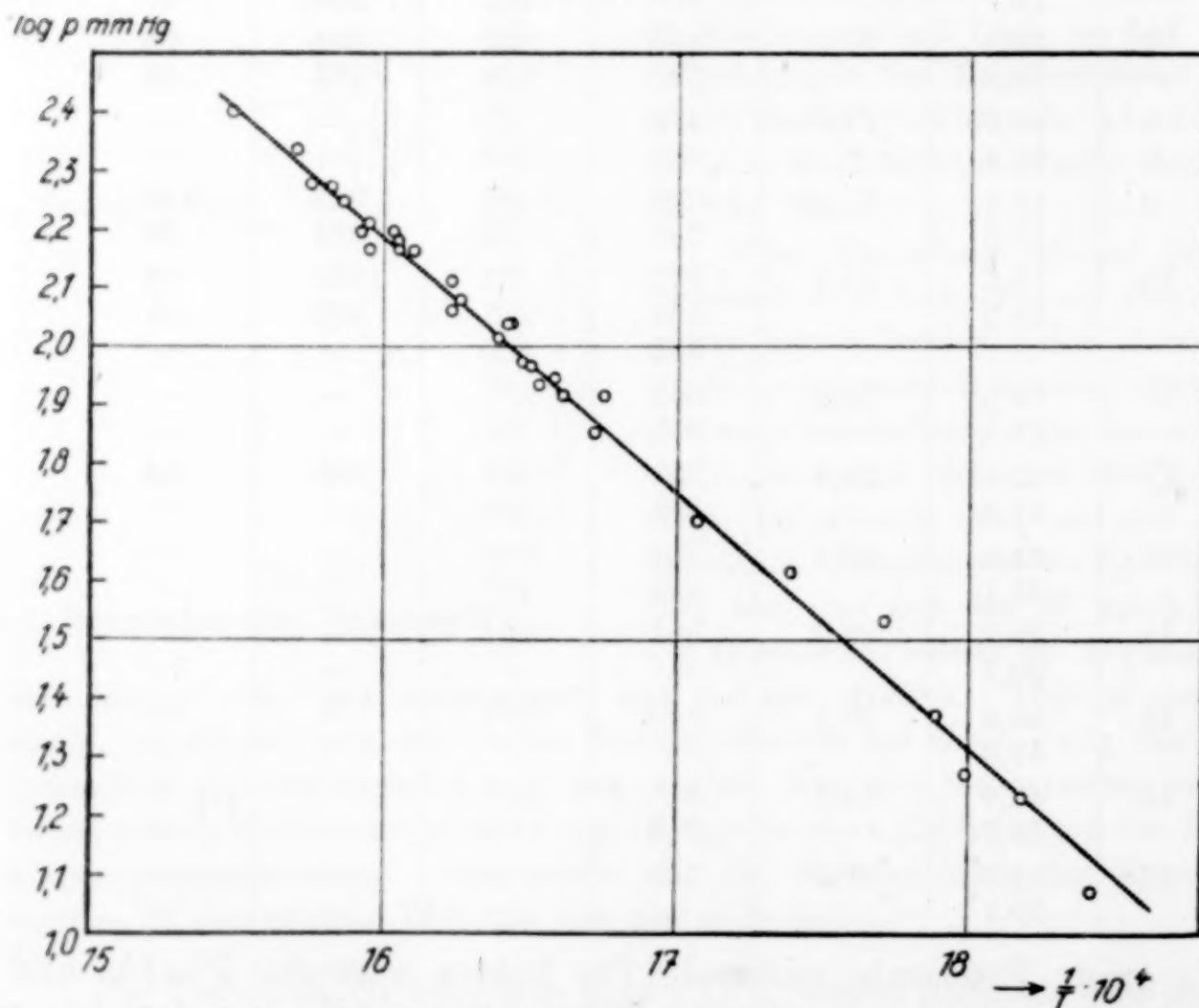


Fig. 6. Logarithmische Tensionskurve der Ceramalgame mit 15,3 bis 56,9% Cer.

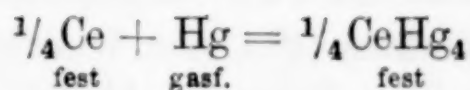
mit 14,9% Cer. Diese Verbindung ist nur wenig in Quecksilber löslich; denn die Dampfdruckerniedrigung des Quecksilbers im Gebiete bis 12% Ce ist nur gering; metallisches Cer ist unlöslich in

dieser Verbindung; denn alle an Bodenkörpern mit mehr als 15,2% Ce aufgenommenen Tensionskurven ordnen sich derselben logarithmischen Graden zu. Die Bildung der Verbindung ist vollständig reversibel, wie u. a. die Zugehörigkeit der „von unten“ und „von oben“ eingestellten Drucke (vgl. Tab. 2) zu der gleichen Tensionskurve zeigt. Daß oberhalb 57% Cer etwa noch ein zweites, an Cer reicheres Mercurid aufträte, erschien von vornherein unwahrscheinlich, weil der neben CeHg_4 im Gebiete der Horizontalen vorhandene zweite schwarze Bodenkörper durchaus den Eindruck eines feinverteilten Metalles machte. Aber man prüfte die an Cer reichste Probe Nr. 17 der Tab. 2 noch besonders. Die Probe bestand aus grauen Stücken und schwarzem Pulver; man suchte unter Kohlensäure die Stücke möglichst rein heraus und analysierte Stücke und Pulver für sich:

Stücke	Pulver	ber. für CeHg_4
80,4% Hg	14,0% Hg	85,1% Hg
16,6 Ce	86,0 Ce	14,9 Ce

Das Pulver hatte somit etwa die Formel $\text{CeHg}_{0,1}$, war also schwerlich als Verbindung zu betrachten, vielmehr offensichtlich metallisches Cer mit Einschlüssen von Mercurid, während die Stücke aus diesem Mercurid vermengt mit nur wenig Cerpulver bestanden.

Die Auswertung der Geraden (Fig. 5) nach VAN'T HOFF gab für die Reaktion:



die Reaktionswärme $Q_2 = 19,9$ Cal. bezogen auf ein Temperaturgebiet um 300°C . Die Rechnung nach NERNST gestaltete sich etwas umständlich, weil die konventionelle chemische Konstante des Quecksilbers nicht bekannt ist. Man kann aber zwei Gleichungen, die eine für Q_2^0 (Bildungswärme obiger Reaktion beim Nullpunkte) und die zweite für Q_1^0 (Verdampfungswärme des Quecksilbers beim Nullpunkte) ansetzen. Durch Subtraktion hebt sich die chemische Konstante heraus und es folgt

$$\log p_1 - \log p_2 = \frac{Q_2^0 - Q_1^0}{4,57 T} + a T^1).$$

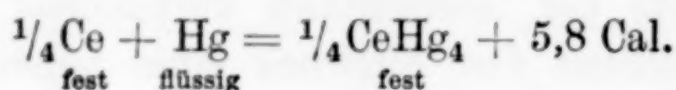
Setzt man für Q_1^0 den auf den Nullpunkt umgerechneten Wert der Verdampfungswärme von Quecksilber ein, der für das Temperaturgebiet unserer Messungen 14,2 Cal. ist, so läßt sich aus zugehörigen

¹⁾ Die Bedeutung von a ist:

$$\frac{\frac{1}{4} C_{\text{CeHg}_4} - \frac{1}{4} C_{\text{Ce}} - C_{\text{Hg flüssig}}}{2 \cdot 4,57 \cdot T}.$$

Wertepaaren von p und T der Wert von a zu $-0,00148$ und der Wert von Q_2^0 zu $+19,6$ Cal. ermitteln. Wenn man diesen in ähnlicher nur umgekehrter Weise, wie es eben für Q_1^0 geschah¹⁾, auf die Temperatur der Messungen umrechnet, so erhält man $+20,8$ Cal. in hinlänglicher Übereinstimmung mit der nach VAN'T HOFF gefundenen Zahl.

Für die kondensierte Reaktion ergibt sich durch Subtraktion der Verdampfungswärme des Quecksilbers schließlich:



Zusammenfassung: Quecksilber und Cer bilden nur eine zwar sehr luftempfindliche, aber wärmebeständige Verbindung, CeHg_4 von grauer Farbe, die mit Quecksilber nur wenig und mit Cer gar nicht mischbar ist, und deren Bildungswärme bezogen auf festes Cer und 1 g-Atom flüssigen Quecksilbers $+5,8$ Cal. beträgt.

II. Calorimetrisch gemessene Amalgame.

3. Thalliumamalgame (Beobachter C. MESSERKNECHT). Nach G. D. Roos²⁾ bildet Thallium mit Quecksilber die Verbindung Hg_5Tl_2 . Der Stoff ist mit den reinen Komponenten etwas mischbar; die Erstarrungstemperatur wird zu $14,4^0$ angegeben; einige Grade unterhalb des Erstarrungspunktes tritt eine Umwandlung ein, die jedoch meist ausbleibt, wenn das Präparat bleifrei ist. Weil die Amalgamierungswärme klein und das Material nicht besonders wohlfeil ist, wurde das BUNSEN'sche Eiscalorimeter verwendet. Es war dies das erste Mal, daß das Eiscalorimeter in diesem Laboratorium chemischen Zwecken dienstbar gemacht wurde. In der Folgezeit (vgl. u. a. Arbeiten von W. KLEMM über Indium und die hier folgenden Abhandlungen) ist das Eiscalorimeter hier recht oft benutzt worden; eine nähere Beschreibung der Arbeitsweise, wie sie sich dabei herausgebildet hat, findet sich in der nachfolgenden Abhandlung von W. FISCHER und W. BILTZ, Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre 49.

C. MESSERKNECHT elektrolysierte eine Lösung von Thalliumsulfat (Präparat von Kahlbaum), verschmolz den Metallschwamm

¹⁾ Weil dabei außer a dieselben spezifischen Wärmen eingehen, die zur Umrechnung von Q_1^0 benutzt worden waren, ist deren Unsicherheit für das Endergebnis ohne Belang.

²⁾ G. D. Roos, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 358.

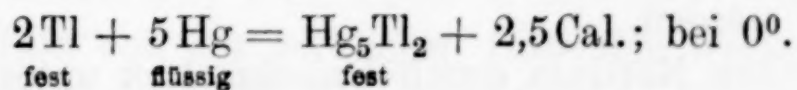
unter Cyankalium und walzte den Regulus zu Blech. In einer Art Schütteltrichter wurde unter Kohlensäureschutz die berechnete Menge Quecksilbers mit blank geputzten Thalliumblechstücken in Reaktion gebracht; das flüssige Amalgam trat unter Kohlensäure-
druck aus dem Abflußrohre des Schütteltrichters in ein Kölbchen mit dünnem flachen Boden, das alsdann oben zugeschmolzen wurde. Ein Oxydhauch verblieb im Scheidetrichter. Man erhielt so das sehr luftempfindliche Amalgam völlig blank. Die Temperatur des beginnenden Schmelzens wurde zu $14,70^{\circ}$ bestimmt. Die calorimetrische Bestimmung der Bildungswärme lief darauf hinaus, daß man in der ersten Versuchsreihe metallisches Thallium in Quecksilber löste, so daß eine etwa 2%ige Lösung entstand und in einer zweiten Reihe eine ähnliche Endlösung bereitete, ausgehend von Hg_5Tl_2 ; dieser letzte Vorgang vollzog sich unter Wärmeverbrauch. Beide Lösungsvorgänge gingen im Calorimeter sehr geschwind vonstatten, so daß nach $\frac{1}{4}$ Stde. bereits Gangkonstanz erreicht, die Gangkorrektur also sehr gering war.

Tabelle 3.

Lösungswärmen von Thallium und Thalliummercurid in Quecksilber.

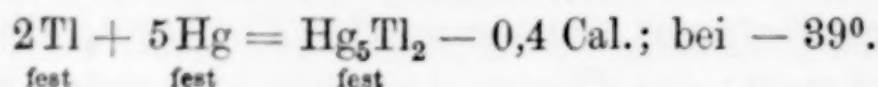
g Einwage	g Quecksilber als Lösungsmittel	mg Hg eingesogen bzw. ausgestoßen	Lösungswärme in Cal.
1,179 Tl	47,4	78,4 eingesogen	+ 1,76 für Tl_2
0,956 „	47,9	62,3 „	+ 1,72 „ „
1,632 „	91,25	107,0 „	+ 1,73 „ „
			+ 1,74
8,281 Hg_5Tl_2	107,3	66,8 ausgestoßen	– 0,735 für Hg_5Tl_2
9,452 „	88,6	76,5 „	– 0,738 „ „
			– 0,74

Aus den Angaben der Tab. 3 folgt die thermochemische Gleichung:



Wir haben diesen Wärmebetrag auf die Temperatur von -39° und festes Quecksilber umgerechnet und dazu die Molekularwärme des Thalliummercurids zwischen $+10$ und 0° im Eis calorimeter bestimmt. Sie beträgt 43,3 cal., d. h. pro Atom $43,3 : 7 = 6,2$ cal. Die durchschnittliche Atomwärme der Verbindung ist also gleich der des Thalliums, dessen Atomwärme zwischen -38° und $+28^{\circ}$ ebenfalls 6,2 ist (vgl. Tabellen von L. B. R.). Dagegen liegt die Atomwärme des flüssigen Quecksilbers zwischen -36° und $-3,4^{\circ}$ höher,

bei 6,7 cal. (L. B. R.). Hiernach und mit der Schmelzwärme eines Grammatoms Quecksilbers, 560 cal., folgt:



Die Reaktion zwischen den festen Elementen beim Schmelzpunkte des Quecksilbers verläuft also schwach endotherm.

Die Dichte von festem Hg_5Tl_2 bei 0° ergab sich nach dem Petroleumverfahren zu 13,16, und damit das Molekularvolumen zu 107. Korrigiert man dies um 2% auf $T = 0^\circ$, so folgt das Nullpunktmolekularvolumen 105 in guter Übereinstimmung mit der Summe der Nullpunktsvolumina der Bestandteile 104.

Die Dichte der flüssigen Verbindung betrug bei 25° 12,94; durch das Schmelzen tritt also, wie vielfach bei Metallen, eine vergleichsweise nur geringfügige Raumvergrößerung ein.¹⁾

Zusammenfassung: Die Bildungswärme von Hg_5Tl_2 bezogen auf Hg flüssig beträgt bei $0^\circ + 2,5 \text{ Cal.}$; bezogen auf Hg fest bei $- 39^\circ - 0,4 \text{ Cal.}$ Das Nullpunktsvolumen der Verbindung gleicht der Summe der Nullpunktsräume der Bestandteile. Die Raumvergrößerung beim Schmelzen ist gering.

4. Natriumamalgame. Von den nach N. S. KURNAKOW²⁾ A. SCHÜLLER³⁾ und E. VANSTONE⁴⁾ durch thermische Analyse festgestellten Verbindungen zwischen Natrium und Quecksilber ist die Verbindung Na_3Hg durch H. v. WARTENBERG und L. MAIR⁵⁾ calorimetrisch durch Auflösen in Quecksilber untersucht worden. Schon lange bevor man über die Zusammensetzung der Verbindungen Bescheid wußte, hat BERTHELOT⁶⁾ eine größere Zahl von Amalgamen durch Auflösen in Salzsäure calorimetrisch gemessen; einige dieser Amalgame kommen in ihrer Zusammensetzung den tatsächlich bestehenden Verbindungen nahe und können daher zum Vergleich herangezogen werden.

Wir befreiten Natrium durch Umschmelzen unter einem gleichteiligen Gemisch von Petroleum und Paraffinöl von Oxydkrusten, schmolzen es unter dem Schutze trockener Kohlensäure in einem geschlossenen Glasgerät bei 120° und setzten die nötige Quecksilber-

¹⁾ W. KLEMM, Z. Elektrochem. **34** (1928), 527.

²⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. Chem. **23** (1900), 439.

³⁾ A. SCHÜLLER, Z. anorg. Chem. **40** (1904), 385.

⁴⁾ E. VANSTONE, Chem. News **103** (1911), 181.

⁵⁾ H. v. WARTENBERG und L. MAIR, Z. Elektrochem. **20** (1914), 443.

⁶⁾ BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. [5] **18** (1879), 450.

menge, ohne das Gerät zu öffnen, tropfenweise hinzu. Nach beendeter Reaktion schmolz man die Präparate ein, wozu man bei NaHg_2 die Temperatur bis auf 400° steigerte, und erhielt sie unter Umschwenken $\frac{1}{2}$ Stde. flüssig. Das Glas wird durch diese vollkommen trockenen Amalgame nicht merklich angegriffen. Die Zerteilung und Dosierung der Präparate wurde unter Paraffinöl vorgenommen oder in einer „künstlichen Hundsgrotte“, einen großen, von unten her mit Kohlensäure gefüllten Behälter. Zur Wägung befreite man die Stücke von Paraffinöl durch Waschen mit Benzol und dann mit Äther. Zur Analyse zersetzte man die Amalgame mit $n/10$ -Schwefelsäure und titrierte den Rest; Wägungen des dabei abgeschiedenen Quecksilbers gaben das gleiche Resultat.

Bei den calorimetrischen Messungen benutzte man das von W. BILTZ und W. HOHORST¹⁾ ausführlich beschriebene Lösungs-calorimeter aus Glas. Als Lösungsmittel diente 8er Salzsäure. Früher hatte man luftempfindliche Metallproben vor dem Einbringen in das Calorimeter durch einen Überzug aus festem Paraffin geschützt; als ein sehr nützlicher Kunstgriff erwies es sich, statt dessen Paraffinöl zu verwenden. Das Öl haftete in den Maschen des Platinnetzkorbes, der die Substanz enthielt, als völlig dichte Haut; außerdem stand Öl im Netzkorb selbst bis zur Höhe des Randes des unteren Verschlußdeckels. Beim Eintauchen in die Säure wurde das leichte Öl verdrängt und das Metall reagierte. Das dabei frei werdende Quecksilber tropfte fein verteilt durch die Maschen des Netzkorb-Bodens in den unteren Verschlußdeckel, den man zu Beginn der Reaktion etwa 4 cm unter den Netzkorb gesenkt hatte. Die Übereinstimmung der calorimetrischen Ergebnisse (Tab. 4) läßt nichts zu wünschen übrig und ebenso erscheint die Reinheit der verwendeten Legierungen gesichert. Immerhin geben die in der letzten Spalte der Tabelle vermerkten, rechnerisch ermittelten Fehler ein wohl übertriebenes Bild von der wirklichen Güte der Werte.

Zur Berechnung der Bildungswärmen der Amalgame aus den Elementen (Tab. 5) benutzte man die Lösungswärme metallischen Natriums in 8er Säure, die nach W. BILTZ und C. HAASE²⁾ $58,4 \pm 0,1$ Cal. beträgt. Wie man sowohl an den molekularen Gesamtbildungswärmen wie an den auf 1 Grammatom Hg bezogenen Werten sieht, sind es durchweg beträchtliche Wärmemengen, die bei der Bildung dieser Amalgame frei werden. Angesichts

¹⁾ W. BILTZ und W. HOHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 1.

²⁾ W. BILTZ und C. HAASE, Z. anorg. u. allg. Chem. **129** (1923), 145.

der Schwierigkeiten, denen BERTHELOT nach seiner Schilderung bei der Messung der Amalgame begegnete, muß man die Übereinstimmung der beiderseitigen Ergebnisse recht befriedigend finden. Dagegen weicht beim Na_3Hg unser Wert von dem Literaturwert (v. WARTENBERG und MAIR) stark ab. Indessen besitzt nach einer persönlichen Mitteilung Herrn v. WARTENBERG's dieser letzte Wert wegen des Messungsverfahrens kein allzu hohes Gewicht.

Tabelle 4.

Lösungswärmen von Natriumamalgalmen in 8er HCl.

Wasserwert der Säure 636,2 cal.; Substanz 2—20 g in einigen Stücken; Reaktionsdauer durchschnittlich 2—3 Min.; $\Delta \vartheta$ wurde korrigiert wegen des Wärmeaustausches und der Verdunstung; $\Delta \vartheta$ betrug 1,2—4,2°; Zimmertemperatur 18—18,5°.

Probe	Proz. Natrium		Zahl der Versuche	Molekulare Lösungswärme in Cal.	Mittlerer Fehler des Resultates
	gef.	ber.			
NaHg_4	a) 2,69; 2,72 b) 2,66; 2,76	2,79 2,79	4 mit 2 Proben verschied. Herstellung	36,0	$\pm 0,4$
NaHg_2	a) 5,32; 5,35 b) 5,31; 5,12	5,42 5,42	4 mit 2 Proben verschied. Herstellung	39,7	$\pm 0,3$
Na_7Hg_8	9,34; 9,11	9,12	5	324,4	$\pm 0,7$
NaHg	a) 10,40; 10,39 b) 10,28; 10,23	10,28 10,28	7 mit 2 Proben verschied. Herstellung	47,1	$\pm 0,1$
Na_3Hg_2	14,72; 14,85	14,67	4	154,5	$\pm 0,1$
Na_3Hg	a) 25,78; 25,85 b) 25,84; 25,83	25,60 25,60	5 mit 2 Proben verschied. Herstellung	165,9	$\pm 0,1$

Tabelle 5.

Gesamtbildungswärmen von Natriummercuriden.

Natrium und Natriummercuride fest; Quecksilber flüssig.

Reaktion	Gesamtbildungswärme in Cal.		Bemerkungen
	pro Mol	pro g-Atom Hg	
$\text{Na} + 4\text{Hg} = \text{NaHg}_4$	$22,4 \pm 0,4$	5,6	BERTHELOT ¹⁾ fand für $\text{NaHg}_{4,5}$ 21,1 Cal.
$\text{Na} + 2\text{Hg} = \text{NaHg}_2$	$18,7 \pm 0,3$	9,4	BERTHELOT fand für NaHg_2 17,8 Cal.
$7\text{Na} + 8\text{Hg} = \text{Na}_7\text{Hg}_8$	$84,4 \pm 1,0$	10,6	—
$\text{Na} + \text{Hg} = \text{NaHg}$	$11,3 \pm 0,1$	11,3	BERTHELOT fand für $\text{NaHg}_{1,035}$ 10,3 Cal.
$3\text{Na} + 2\text{Hg} = \text{Na}_3\text{Hg}_2$	$20,7 \pm 0,3$	10,4	—
$3\text{Na} + \text{Hg} = \text{Na}_3\text{Hg}$	$9,3 \pm 0,3$	9,3	v. WARTENBERG u. MAIR ²⁾ fanden 12,8 Cal.

¹⁾ BERTHELOT, Ann. Chim. et Phys. (5) 18 (1879), 450.

²⁾ H. v. WARTENBERG und L. MAIR, Z. Elektrochem. 20 (1914), 143.

Berechnet man die Teilbildungswärmen der Natrium-Quecksilberverbindungen, also die Wärmemengen, die zugeführt werden müssen, um aus einer quecksilberreicheren Verbindung unter Abspaltung von 1 Grammatom flüssigen Quecksilbers die nächst niedrigste Verbindung zu bereiten, so ergibt sich, wie Tab. 6 zeigt, eine Besonderheit.

Tabelle 6.

Teilbildungswärmen von Natrium-Quecksilberverbindungen pro 1 g-Atom Hg fl.

NaHg_4	1,9	NaHg	13,2
NaHg_2	7,8	Na_3Hg_2	11,4
Na_7Hg_3	5,3	Na_3Hg	9,3

Die Werte durchlaufen ein Maximum bei NaHg ; normalerweise liegt bei ähnlichen Verbindungsreihen der höchste Wert der Zersetzungswärmen bei einer extremen und nicht bei einer mittleren Zusammensetzung. Allerdings treten bei den Natriumamalgamen Maxima auch in den Temperaturen der Schmelz- und Zersetzungspunkte und volumchemisch in den Kontraktionen auf, die das Natrium-Atomvolumen in den Verbindungen erfährt.¹⁾ Aber die Maxima liegen hier bei NaHg_2 , und es steht durchaus dahin, ob ein innerer Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen existiert. Ferner muß dahingestellt bleiben, ob diese Sonderheit und Unstimmigkeiten zwischen unseren calorimetrischen Messungen und eigenen Messungen des Quecksilberdampfdruckes von NaHg_2 sowie Tensionsmessungen von F. E. POINDEXTER²⁾ an NaHg_2 und NaHg etwa darauf zurückzuführen sind, daß die Präparate bei tiefen Temperaturen eine Entmischung erleiden, z. T. also nicht mehr den Molekülarten entsprechen, die ihre Analysen anzeigen. Wahrscheinlich vermöchten erst Versuche mit festen Natriumamalgamen, deren inneres Gleichgewicht durch sehr langes Verweilen unter verschiedenen Versuchsbedingungen sicher erreicht ist, hierüber Aufschluß zu geben.

Das Gesamtergebnis der vorstehenden Versuche über die Energetik der Amalgambildung läßt sich in die folgende kurze Übersicht fassen:

Amalgamierungswärme pro 1 g-Atom Hg flüssig in Cal.

Goldamalgam	— 1,3 (zwischen 0 und 25 % Hg bei 250—350°)
Thalliumamalgam	+ 0,5 (für die Verbindung Hg_5Tl_2 bei 0°)
Ceramalgam	+ 5,8 (für die Verbindung CeHg_4 bei 250—350°)
Natriumamalgame	+ 5,6 bis 11,3 (für Präparate der Zusammensetzung NaHg_4 bis Na_3Hg bei 18°)

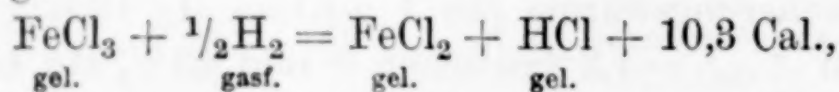
¹⁾ Berechnet nach den Messungen von VANSTONE, Chem. News 103 (1911), 207.

²⁾ F. E. POINDEXTER, Phys. Rev. 28 II (1926), 208.

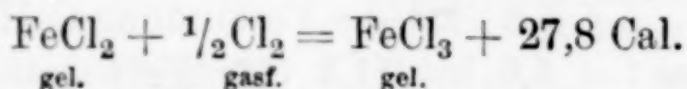
Das Resultat steht, wie man sieht, in voller Übereinstimmung mit dem Satze vom Zusammenhange zwischen Beständigkeit der intermetallischen Verbindungen und der Edelart der Bestandteile. Natrium und Cerium geben mit Quecksilber unter starker Wärmeentwicklung bestimmte chemische Verbindungen, die nicht oder nur wenig mit den Komponenten mischbar sind. Die Amalgamierungswärme des Goldes ist negativ und Thallium ordnet sich zwischen Gold und Cerium ein.

Für unseren Satz können aus der Literatur noch zwei Beispiele angeführt werden. Nach R. H. GERKE¹⁾ ist die „freie Bildungsenergie“ (definiert nach LEWIS) ΔF^0 für NaHg_5 — 18,35 Cal., die für Pb_2Hg — 0,28 Cal., also beim unedlen Material wesentlich größer. L. STERNER-RAINER²⁾ schildert vom metallurgischen Standpunkte aus, wie die von KURNAKOW und dessen Mitarbeitern entdeckten Verbindungen AuCu und AuCu_3 in Mischkristalle aufgelöst werden können. Daß dies überhaupt möglich ist, spricht für eine geringe Beständigkeit dieser Edelmetallverbindungen. Nicht ließe sich dagegen nach unserer Regel erwarten, daß zwischen Aluminium und Zink eine endotherme Verbindung Al_2Zn_3 besteht, wie sie neuerdings von W. FRAENKEL und W. GOEZ³⁾ untersucht worden ist.

Anhang über die Auswertung der Messungen von W. HOLVERSCHEIT an Zinnlegierungen.⁴⁾ Zinn löst sich in Ferrichlorid/Salzsäure unter quantitativer Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid; die unedlen Metalle Calcium, Magnesium und Natrium lösen sich darin ohne jede Reduktion lediglich auf Kosten der Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung; liegen diese Metalle aber mit Zinn verbunden vor, so tragen sie in wechselndem Maße auch zur Reduktion des Ferrichlorids bei. Um das zu berücksichtigen, bestimmte man den Reduktionsgrad des Ferrichlorids und korrigierte die erhaltenen Lösungswärmen um den Reduktionsbetrag mittels der Gleichung:



zu deren Ableitung man sich der THOMSON'schen Gleichung:



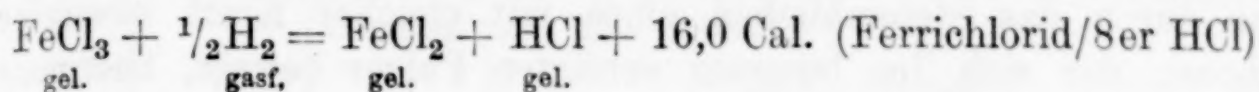
¹⁾ R. H. GERKE, Journ. Amer. Chem. Soc. **45** (1923), 2509.

²⁾ L. STERNER-RAINER, Z. f. Metallkunde **17** (1925), 162.

³⁾ W. FRAENKEL und W. GOEZ, Z. f. Metallkunde **17** (1925), 12.

⁴⁾ W. BILTZ und W. HOLVERSCHEIT, Z. anorg. u. allg. Chem. **140** (1924), 261.

bedient hatte. Indessen ist diese Gleichung für die Konzentration einer Ferrichlorid/8er HCl nicht zuständig. Eine direkte Messung durch C. FENDIUS (vgl. die hier folgende Abhandlung) ergab 21,4 und die Kombination der von HOLVERSCHEIT gemessenen Lösungswärme von metallischem Zinn in Ferrichlorid/8er HCl (64,2) mit der Bildungswärme von SnCl_4 (flüssig) aus den Elementen (127,3) und der hier von H. DRAWE bestimmten Lösungswärme von SnCl_4 in Ferrichlorid/8er HCl (25,3) ergab 22,1. Hiernach haben wir zur Korrektur der Lösungswärmen der Zinnlegierungen die Gleichung:



zu benutzen. Man erhält dann an Stelle der in den Tabb. 4 und 5 (S. 273—74 der zitierten Arbeit) genannten die folgenden Wärmebeträge in Cal.

Tabelle 7.

	Lösungswärme korr.	Bildungswärme aus d. Elementen	Bildungswärme pro 1 Atom Na	Bildungswärme pro 1 Atom Sn
CaSn_3 ..	273	52	—	—
Mg_2Sn ..	251	59	—	—
NaSn_2 ..	172	20	20	10
NaSn ..	111	16	16	16
Na_4Sn_3 ..	385	56	14	19
Na_2Sn ..	168	21	10,5	21
Na_4Sn ..	278	34	8,5	34

Die numerischen Unterschiede gegen früher sind wesentlich; aber die allgemeinen Ergebnisse bleiben bestehen. Die Bildungswärmen der Verbindungen von Zinn mit unedlen Metallen sind groß; die Abstufung der Bildungswärmen der Natrium-Zinnverbindungen verschiedener Zusammensetzung ordnet sich ähnlich, wie bei komplexen Anlagerungsverbindungen und der S. 275 gegebene Vergleich der Bildungswärmen von Verbindungen gleicher Formelart, aber verschieden edler Metalle, entspricht nach wie vor unserer Verbindungsregel.

An der Auswertung unserer Versuchsergebnisse war Herr W. FISCHER in dankenswerter Weise beteiligt.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1928.

Zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens.

VON G. TAMMANN UND A. SWORYKIN.

Die Temperatur des Beginns des Zusammenbackens von Pulvern kann durch das Stehenbleiben eines mit gleicher Kraft bewegten Rührers, der sich im langsam erhitzten Pulver bewegt, bestimmt werden. Je kleiner die bewegende Kraft ist, desto tiefer liegen die betreffenden Temperaturen.¹⁾ Um zu reproduzierbaren Werten zu gelangen, muß die Bewegung des Rührers eine gleichmäßige und die den Rührer treibende Kraft nicht zu groß sein.²⁾

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens beruht auf dem Verhalten einer Pulversäule gegenüber einem auf sie ausgeübten Stoße eines bestimmten Gasvolumens. Unterhalb der Temperatur des Zusammenbackens wird das Pulver aus dem Rohr, in dem sich die Pulversäule befindet, geblasen, der Druck des Gasvolumens fällt plötzlich ab; oberhalb der Temperatur des Zusammenbackens tritt Pulver aus dem Rohr nicht heraus. Der Druck kann nach dem Eintritt des Zusammenbackens schnell oder auch langsam absinken.

Mit diesem Kennzeichen muß man sich beim Aufsuchen der Temperatur des Zusammenbackens begnügen, da eine unmittelbare Beobachtung des Pulvers im Ofen nicht ausführbar ist.

Wird der Gasdruck langsam erhöht, so bildet sich im Pulver ein Kanal aus, durch den die Luft entweicht, ohne das Pulver aus dem Rohr zu blasen.

Zur Ausführung der Bestimmungen wurde in ein U-Rohr aus Glas oder Eisen von 0,5 cm innerem Durchmesser soviel des zu untersuchenden Pulvers gebracht, daß es die untere Biegung des U-Rohrs ausfüllt (etwa 0,4 cm³). Das eine Ende des U-Rohrs wurde mit einer tubulierten Flasche (500 cm³) verbunden, in der die Luft auf 42 cm Wasserdruck komprimiert wurde. Wurde diese Flasche durch Öffnen eines Hahnes mit dem U-Rohr verbunden, so entströmten der Flasche etwa 20 cm³ Luft, welche auf das Pulver im Rohr

¹⁾ G. TAMMANN u. Q. A. MANSURI, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923), 119.

²⁾ E. KORDES, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 64.

drückten und je nach dem Zustand des Pulvers, locker oder zusammengebacken, dasselbe zerbliesen oder es mit verschiedenen Geschwindigkeiten durchströmten.

Nachdem beim Erhitzen des Pulvers die angegebenen Temperaturen erreicht waren, wurden sie 15 Minuten lang unveränderlich gehalten, bevor der Hahn zur Prüfung, ob das Pulver zusammengebacken war oder nicht, geöffnet wurde.

Tabelle 1.

	t_f Schmelzpunkt in °C	Zustand nach dem Erhitzen:			t_z Beginn des Zusammenbackens bei °C	MANSURI bei °C	$\frac{T_z}{T_f}$
		Staubt bei °C	Im Staube größere Partikel bei °C	Es wird nichts herausgeblasen bei °C			
KCl . .	790	213	223	232	216	310—316	0,46
NaCl . .	820	202	207	216	204	248—260	0,44
KNO ₃ .	339	112	133	139	122	138—150	0,64
KClO ₃ .	370	159	183	187	171	200—210	0,69
PbCl ₂ .	498	116	126	130	122	149—161	0,51
KBr . .	750	187	193	198	190	255—280	0,45
NH ₄ Cl .	—	134	140	147	137	168—178	—
PbSO ₄ .	1080	270	280	295	275	308—336	0,40

Tabelle 2.

	t_f Schmelzpunkt in °C	Zustand nach dem Erhitzen			t_z Beginn des Zusammenbackens bei °C	$\frac{T_z}{T_f}$
		Staubt bei °C	Im Staube größere Partikel bei °C	Es wird nichts herausgeblasen bei °C		
CaO	2572	875, 1095	1130	1160	1112	0,49
Al ₂ O ₃	2050	1090, 1130	1190	1245	1160	0,62
MgO	2800	1250	1315	1370	1283	0,50
Quarz (Adolfshütte)	1710	835	925	980	880	0,58
Kaolin „	—	1025	1050	1090	1037	—
Glas (Flaschen) . .	—	525	550	585	538	—
Oligoklas	1158	925	1010	1090	967	0,87
Albit	1100	915	1010	1060	962	0,90
Orthoklas	1205	980	1070	1110	1025	0,88

In den Tabellen 1 u. 2 sind die Temperaturen angegeben, bei denen das Pulver beim Durchblasen der Luft noch „staubt“ und die, bei welchen im Staube schon größere Partikel des zusammengebackenen Staubes vorhanden waren. Zwischen diesen beiden Temperaturen liegt die des Beginns des Zusammenbackens t_z . Die Temperatur des vollständigen Zusammenbackens, bei der von Pulver

„nichts mehr herausgeblasen“ wird, liegt etwas höher. Bei den Stoffen der Tab. 1 um etwa 12°C , bei denen der Tab. 2 etwa 50 bis 100°C . Bei diesen Temperaturen backen die Salze und Oxyde so weit zusammen, daß beim Zerdrücken der Körner zwischen den Fingern ein geringer Widerstand zu merken ist; viel geringer ist dieser Widerstand bei den Körnern des SiO_2 und der Silicate.

Vergleicht man die Temperaturen des Beginns des Zusammenbackens t_z mit denen von MANSURI nach dem Rührerverfahren bei gleichmäßiger Temperatursteigerung bestimmten, so liegen diese tiefsten Temperaturen durchweg höher als die Temperaturen t_z , die Unterschiede schwanken von 16 bis 94°C . Der Hauptgrund hierfür ist folgender: Beim Rührerverfahren wurde gleichmäßig erhitzt, die Temperatur steigt also beständig an, bei dem Zerstäubungsverfahren wurde die Temperatur vor der Probe 15 Minuten lang unveränderlich gehalten. Da das Zusammenbacken der Körnchen mit der Zeit vorschreitet, so muß die Temperatur des Beginns des Zusammenbackens beim Zerstäubungsverfahren tiefer liegen als beim Rührerverfahren.

Der Quotient T_z/T_f : die beobachtete Temperatur des Zusammenbackens dividiert durch die des Schmelzpunktes, schwankt bei den Salzen und den Oxyden um $0,52$ und bei den Silicaten um $0,88$, entsprechend dem komplizierteren Aufbau ihrer Moleküle.¹⁾

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 21.

Göttingen, Universität, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1928.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 48.¹⁾**Die Bildungswärmen von UCl_4 , UCl_3 und UO_3 .**VON WILHELM BILTZ UND CURT FENDIUS.²⁾

Die Verwandtschaft der Halogene zu den Elementen der Chromgruppe zu ermitteln, bildet eine Aufgabe der systematischen Verwandtschaftslehre, die seit langem verlockte, weil die Valenzzahlen dieser Metalle ganz besonders stark wechseln. Aber es scheint, wie schon kürzlich geäußert wurde³⁾, zurzeit höchstens für Teilgebiete der Aufgabe aussichtsreich, die Affinitäten durch Gleichgewichtsmessungen bestimmen zu wollen. Man begann die Arbeit daher thermochemisch und maß zunächst die Bildungswärmen der beiden beständigsten Uranchloride. Das war in ziemlich glatt verlaufenden Reaktionen mit Hilfe des Eis calorimeters möglich; für die Chloride von Molybdän und Wolfram wird man sich wahrscheinlich eines Hochtemperatur-Calorimeters bedienen müssen. Die Lösungswärme eines aktiven Chromibromids ist vor kurzem von E. BIRK und A. GUENTHER zu 82,7 Cal bestimmt worden.⁴⁾

Drei Wege wurden beschritten: Auf dem ersten (I) ergab sich die Bildungswärme aus der Differenz der Lösungswärme des Chlorids und der des metallischen Urans in 8er Salzsäure.⁵⁾ Auf dem zweiten Wege (II) führte man die Uranchloride durch Ferrichlorid-Salzsäuremischung in eine Lösung sechswertigen Urans über und verglich die entwickelten Reaktionswärmen mit der Lösungswärme, die Uran-

¹⁾ Abh. 47 vgl. W. BILTZ und FRITZ MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 23.

²⁾ Über Einzelheiten vgl. im Manuskript-Exemplar der Dissertation von CURT FENDIUS, Hannover 1928.

³⁾ W. BILTZ und C. FENDIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 385.

⁴⁾ E. BIRK und A. GUENTHER, Z. angew. Chem. 41 (1928), 32; dort steht irrtümlich 8,27 Cal.

⁵⁾ Unter 8er Salzsäure verstehen wir eine solche aus 1 Mol HCl und 8,808 Mol H_2O ; vgl. die früheren Arbeiten dieses Laboratoriums über Bildungswärmen von intermetallischen Verbindungen, u. a. W. BILTZ und G. HOHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 10.

trioxyd in demselben Lösungsmittel gibt. Auf einem dritten (III), dem zweiten ähnlichen Wege, benutzte man als Oxydations- bzw. Lösungsmittel für UCl_4 und UO_3 eine Mischung von Jod und Jodtrichlorid mit Salzsäure. Einige dieser Reaktionen dauerten trotz katalytischer Beschleunigung mehrere Stunden. Es wäre daher unmöglich gewesen, in einem gewöhnlichen Calorimeter zu arbeiten; auch besaßen wir nicht genug Substanz, insbesondere nicht genug metallischen Urans, um im gewöhnlichen Arbeitsmaßstabe die Versuche häufen zu können. Das erste Verfahren dürfte als das unmittelbarste auch das genaueste sein; in die Auswertung der beiden anderen geht die Bildungswärme des Urantrioxyds ein. Dieser Wert ist bisher nur ein einziges Mal bestimmt worden¹⁾; durch Kombinieren der Verfahren II und III mit I ergab sich ein neuer Weg zu seiner Begutachtung.

Präparate. Eine Probe metallischen Urans (Uran I) hatte uns in dankenswerter Weise Herr A. E. VAN ARKEL, Eindhoven, überlassen. Dieses Uran war aus Tetrachlorid mittels Natrium reduziert worden; es bestand zum größten Teil aus einzelnen dünnen, schwarzgrauen Plättchen von etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ cm² Größe, die beim Anfeilen deutlichen Metallglanz zeigten; zu einem anderen Teile aus kleinen Metallkugeln und feinem Pulver. Von einer zweiten Probe (Uran II), die wir verwenden konnten, ist uns der genaue Darstellungsweg nicht bekannt; es war im Mittel fast ebenso hochwertig wie U I. Zur Analyse (vgl. Tab. 1) führte man das Metall entweder durch

Tabelle 1.
Analyse von Uranproben.

	Überführung in U_3O_8 mikrochemisch	Lösen in 8er HCl und Messen des H_2	Lösen in 8er HCl und Bestimmen des gelösten U
Uran I, ausgesuchte Körnchen	94,3 ²⁾	94,9	—
Uran I, Plättchen, zum Calorimetrieren verwendet	—	91,2	91,16 ³⁾
Uran II, ausgesucht . . .	—	93,0	92,3
Uran II, ausgesucht . . .	—	96,1	95,8
Uran II, zum Calorimetrieren verwendet . .	—	—	87,7 ⁴⁾

¹⁾ W. G. MIXTER, Z. anorg. Chem. 78 (1912), 221.

²⁾ Es wurde angenommen, daß der Oxydgehalt dieses Urans aus UO_2 besteht.

³⁾ Mittel der Calorimeterwerte Nr. 11 und Nr. 12.

⁴⁾ Mittel der Calorimeterwerte.

Lösen in Salpetersäure, Abrauchen und Glühen in U_3O_8 über, oder man löste es in 8er Salzsäure und maß den entweichenden Wasserstoff, oder man ermittelte nach dem Abfiltrieren des dabei verbliebenen schwarzen Oxydrückstandes den Urangehalt der Lösung durch Fällen mit Ammoniak. Das letzte Verfahren war das maßgebende bei sämtlichen calorimetrischen Bestimmungen; denn hier kam es nur darauf an, das tatsächlich gelöste Metall in Beziehung zur entwickelten Wärme zu bringen, ungeachtet eines etwa von Oxyd geschützten und bei der niedrigen Temperatur des Eis calorimeters ungelöst gebliebenen Anteiles; die gefundenen Werte sind daher oft niedriger als die eigentlichen Analysenwerte. Die analytische Messung des Wasserstoffes in weitgehender Übereinstimmung mit den gewichtsanalytischen Uranwerten zeigt erstens, daß Uran als UCl_4 gelöst wird und zweitens, daß das im Metall enthaltene Oxyd von 8er Salzsäure nicht angegriffen wird. Die Art dieses Oxydes haben wir nicht ermittelt; doch ist es bei der Vorgeschichte der Präparate viel wahrscheinlicher, daß UO_2 , als daß U_3O_8 vorliegt.

Die Uranchloride wurden nach den vor kurzem beschriebenen Verfahren¹⁾ gewonnen: Aus der folgenden Zusammenstellung sieht man, daß, wie früher, Urantetrachlorid analysenrein erhalten wurde, während Urantrichlorid etwas zu wenig Chlor enthielt; beim Lösen hinterließ es einen Rückstand von etwa 1%, der bei den calorimetrischen Messungen berücksichtigt wurde.

	Gefunden		Berechnet	
	% Uran	% Chlor	% Uran	% Chlor
UCl_4 I	62,9, 62,6	37,2, 37,3	62,7	37,3
UCl_4 II	—	37,3, 37,2	—	37,3
UCl_3	—	30,6, 30,6	—	30,9

UCl_3 löst sich in Salzsäure zunächst mit roter Farbe, an der Luft wird die Lösung grün; bei Zusatz von etwas Platinchlorwasserstoffsäure als Katalysator entsteht unter Wasserstoffentwicklung unmittelbar eine grüne Lösung von UCl_4 . Man überzeugte sich, daß hierbei die stöchiometrisch zu erwartende Menge Wasserstoffs entweicht.

Ein Urantrioxydpräparat (UO_3 I) stand aus einer Arbeit von W. BILTZ und H. MÜLLER²⁾ zur Verfügung. Zwei weitere Präparate

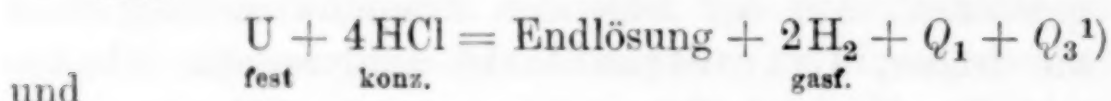
¹⁾ W. BILTZ und C. FENDIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 385.

²⁾ W. BILTZ und H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 259.

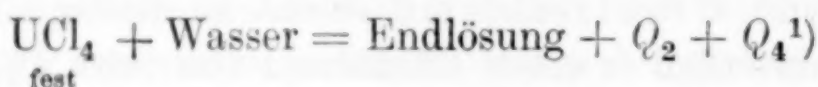
wurden im Anschlusse an deren Vorschrift dargestellt; die als Zwischenprodukt fallende Peruransäure zerrieb man vor dem endgültigen Erhitzen sehr fein und siebte sie durch Müllergaze, um Pulver möglichst großer Lösungsgeschwindigkeit zu bekommen. UO_3 II gef. 82,9, 82,8% U. UO_3 III gef. 83,1% U; ber. 83,2% U.

I. Salzsäureverfahren. Prinzip: Auf zwei verschiedenen calorimetrischen Wegen wurden zwei gleiche Endlösungen erhalten: auf dem ersten Wege wurde 1 g-Atom Uranmetall in 8er Salzsäure gelöst, wobei Wasserstoff entwickelt und Salzsäure verbraucht wurde und Q_1 Calorien entbunden wurden; der Lösung wurden die verbrauchten 4 Mol HCl in Form konzentrierter Salzsäure zugefügt, wobei die Mischungswärme Q_3 auftrat. Auf dem zweiten Wege wurde 1 Mol festes UCl_4 in 8er Salzsäure gelöst (Q_2), wobei kein Salzsäureverbrauch eintrat, und der Lösung so viel Wasser (13,824 Mol) zugefügt, wie in der auf dem ersten Wege zugesetzten konzentrierten Salzsäure enthalten waren (Q_4). Die Lösungen waren jetzt einander gleich.

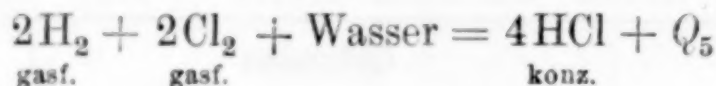
Aus



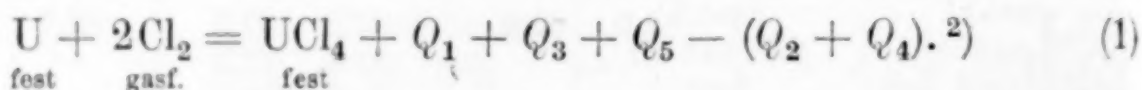
und



wird mit der Gleichung:



die Endgleichung:



Von bestimmendem Einfluß auf das Resultat sind nur Q_1 (Lösungswärme von Uran in 8er Säure), Q_2 (Lösungswärme von UCl_4 in 8er Säure) und Q_5 (Bildungswärme der konzentrierten Salzsäure). Q_3 und Q_4 , die Mischungswärmen, sind klein und heben sich zudem weitgehend durch Subtraktion heraus. Q_5 ist nach der Literatur 143,6 Cal für 4 Mol HCl.

In entsprechender Weise wurde Urantrichlorid gelöst. Die Säure- bzw. Wasserkorrektur brauchte sich aber hier nur auf 3 Mol HCl zu

¹⁾ Die beide Male gleiche Menge 8er Salzsäure ist hier bereits weggelassen.

²⁾ Eine wesentlich ausführlichere Ableitung dieser Gleichung gibt C. FENDIUS im Manuskript-Exemplare seiner Dissertation.

beziehen, weil auch beim Auflösen von UCl_3 Salzsäure, und zwar ein Viertel von der verbraucht wird, die zum Lösen von Uran nötig ist.

Zur Ausführung der Versuche diente ein Eiscalorimeter, wie es in den letzten Jahren hier viel benutzt worden ist. Über die von mehreren Beobachtern gesammelten Laboratoriumserfahrungen wird in der nächsten Abhandlung einiges mitgeteilt werden. Die zu lösenden Stoffe wurden in Glaszylinderchen mit flachem, dünnen Boden eingebracht. Um das in Lösung gegangene Uranmetall analytisch bequem bestimmen zu können, verwendete man einen Einsatzbecher, in dem die Endlösung aus dem Calorimeter herausgehoben werden konnte (vgl. den genannten Erfahrungsbericht); bei den übrigen Lösungen waren Endanalysen nicht nötig. Die Einwägen betrugen rund 1 Millimol bzw. 1 mg-Atom oder das entsprechende Vielfache davon. Beim Lösen von Uranmetall und von UCl_3 setzte man als Katalysator 0,1–0,2 cm³ einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit 0,5 mg Pt in 1 cm³ hinzu¹⁾ und brachte deren Reduktionswärme vom Resultat in Abzug. Als calorimetrischen Umrechnungsfaktor benutzten wir den abgerundeten DIETERICI-GRIFFITHS'schen Wert: 1 cal = 15,49 mg Hg. Um die calorimetrische Anordnung zu prüfen, bestimmte man zunächst die spezifische Wärme von Quecksilber (gef. zwischen 0 und 8°: 0,0333 cal; Literaturwert 0,0334 bzw. 0,0335) und die Lösungswärme von KCl in etwa 100 Mol H₂O (gef. – 5,15 Cal; Literaturwert – 5,10 bzw. – 5,20); um zu prüfen, ob das beim Auflösen von Uran oder UCl_3 entweichende Wasserstoffgas nennenswerte Wärmemengen entführen könne, bestimmte man die Lösungswärme von Zink in 20er Salzsäure und von Magnesium in 200er Salzsäure. Die mittleren beobachteten Werte 32,1 und 111,6 sind sogar etwas höher als die Standardwerte. Jedenfalls ist die Befürchtung einer störenden Wärmemitnahme durch den entweichenden Wasserstoff unbegründet.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 S. 54 enthalten.

Die Mischungswärme Q_3 konzentrierter (36,94%iger) Salzsäure mit der Lösung von Uran in 8er Säure betrug pro 4 HCl 4,8 Cal; die Mischungswärme der entsprechenden Menge Wassers mit einer Lösung von UCl_4 in 8er Säure (Q_4) betrug 2,53 Cal. Für UCl_3 sind die bezüglichen Q_3' und Q_4' drei Viertel dieser Beträge.

Außer den in Tab. 2 gegebenen Löseversuchen wurden noch 12 andere mit Uran I ausgeführt; aber diese sind nicht so genau,

¹⁾ Vgl. W. BILTZ u. G. HOHORST, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 7.

Tabelle 2.

Lösungswärme von Uran in 3 cm³ 8er HCl. Q_1 .

Nr.	Einwage in g	Reinmetall in g	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/g-Atom
Uran I					
11	0,1135	0,1030	140	965,2	144,1
12	0,1287	0,1178	80	1109,3	144,8
13	0,3123	0,2815	220	2653,5	144,9
Uran II					
14	0,1486	0,1306	100	1221,9	143,9
15	0,2163	0,1883	140	1774,1	144,9
16	0,2305	0,2035	160	1906,2	144,0

144,4 \pm 0,2

Tabelle 3.

Lösungswärme von UCl₄ in 5 cm³ 8er HCl. Q_2 .

Nr.	Einwage in g	Lösungsdauer in Min. ¹⁾	Hg korr. in mg	Cal/Mol
31	0,3087	120	501,9	39,9
32	0,2500	60	397,2	39,0
33	0,2440	60	392,6	39,5
34	0,1670	100	272,8	40,1
35	0,5206	60	819,7	38,6
36	0,3932	80	630,8	39,4

39,4 \pm 0,2²⁾Lösungswärme von UCl₃ in 5 cm³ 8er HCl. Q_2' .

Nr.	Einwage in g	Rein-UCl ₃ in g	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/Mol
UCl ₃ (99,06% UCl ₃ + 0,94% Silicat)					
37	0,3086	0,3057	80	558,4	40,6
38	0,1580	0,1565	60	289,9	41,2
39	0,3518	0,3485	80	627,9	40,1
UCl ₃ (97,4% UCl ₃ ³⁾ + 1,6% UCl ₄ + 1,0% Silicat)					
40	0,1595	0,1579 ⁴⁾	100	292,3	41,2
41	0,1577	0,1561	20	287,3	40,9

40,6²⁾

¹⁾ Es ist merkwürdig, daß sich UCl₄ so langsam löst, obwohl es hygroskopisch ist.

²⁾ Die Lösungswärmen von UCl₄ und UCl₃ sind sehr wenig voneinander verschieden (vgl. auch Tab. 5). Das kommt daher, weil die Reaktionswärme, 38 Cal. für $\text{UCl}_3 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{UCl}_4$ sich zufällig nur wenig von der Bildungswärme eines Mols konzentriert gelösten Chlorwasserstoffs aus den gasförmigen Elementen, 36, unterscheidet.

³⁾ Aus der Wasserstoffentwicklung berechnet.

⁴⁾ Nach Anmerkung 2 ist es erlaubt, für die Korrektur das Präparat als 99%ig anzusehen.

weil man hierbei das in Lösung gegangene Uranmetall nach der Menge des ungelösten Rückstandes bewertete; die Wägung des Rückstandes war aber nicht einwandfrei, weil er weder durch Trocknen zum konstanten Gewicht gebracht, noch durch Glühen in seinem ursprünglichen Zustande erhalten werden konnte. Dagegen führte die Auswertung der Versuche unter Zugrundelegung des mittleren Feingehaltes des Urans I 91,16% U zu einem brauchbaren Mittelwerte $144,9 \pm 0,4$ Cal, welcher dem der Tab. 2 recht nahe kommt. Eine Abhängigkeit von einer Änderung der Konzentration im Verhältnisse 1 : 3 war hier ebensowenig zu bemerken wie bei den Versuchen der Tab. 2.

Hiermit sind für UCl_4 zur Auswertung von Gleichung (1) gegeben:

UCl_4

$$\begin{array}{ll} Q_1 = 144,4 \text{ Cal} & Q_2 = 39,4 \text{ Cal} \\ Q_3 = 4,8 \text{ „} & Q_4 = 2,5 \text{ „} \\ Q_5 = 143,6 \text{ „} & \underline{41,9 \text{ Cal}} \\ & 292,8 \text{ Cal} \end{array}$$

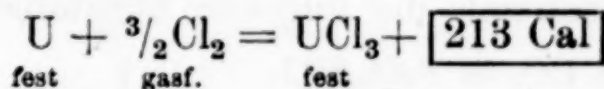
Mithin wird:



Für UCl_3 gilt:

$$\begin{array}{ll} Q_1 = 144,4 \text{ Cal} & Q_2' = 40,6 \text{ Cal} \\ Q_3' = 3,6 \text{ „} & Q_4' = 1,9 \text{ „} \\ Q_5' = 107,7 \text{ „} & \underline{42,5 \text{ Cal}} \\ & 255,7 \text{ Cal} \end{array}$$

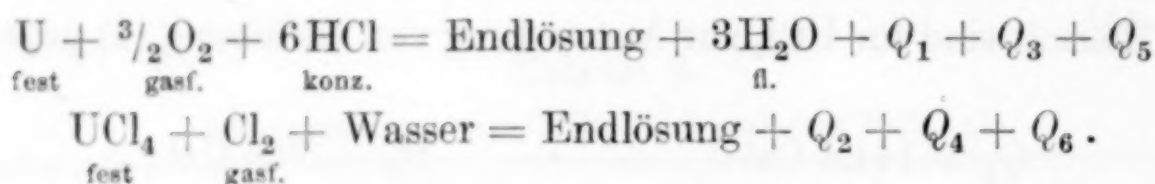
Mithin wird:



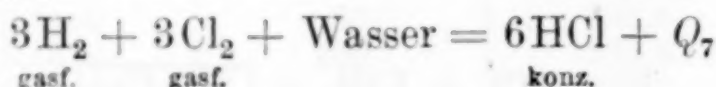
II. Ferrichlorid-Salzsäureverfahren. Prinzip: Die erste Endlösung erhielt man durch Auflösen von UO_3 in einer Lösung von Ferrichlorid in Salzsäure, wobei die Lösungswärme Q_1 entwickelt wurde und, falls man statt des Urantrioxyds gleich die Elemente in die Rechnung einführt, die Bildungswärme des UO_3 , Q_5 , eingeht; beim Lösen wurden noch 3 Mol H_2O gebildet und 6 Mol HCl wurden dabei verbraucht; diese verbrauchten 6 HCl wurden in Form konzentrierter Salzsäure ersetzt, wobei die Mischungswärme Q_3 gewonnen wurde. Das Uran ist in dieser ersten Endlösung sicher 6wertig; ob es als UCl_6 gelöst ist, welche Annahme unserer Ableitung zugrunde gelegt wird, oder als UO_2Cl_2 oder wie sonst, bleibt für den Endvergleich belanglos.

Die zweite Endlösung erhielt man durch Auflösen von festem UCl_4 in Ferrichlorid-Salzsäure, wobei die Lösungswärme Q_2 frei wurde, ferner durch Einleiten von 1 Mol Cl_2 , wobei das reduzierte FeCl_2 wieder regeneriert und die Wärme Q_6 geliefert wurde, und schließlich durch Zugabe eben der Wassermenge, die in Form von konzentrierter Salzsäure bzw. durch Reaktion bei der ersten Reaktionsfolge in die Endlösung gelangt war (Mischungswärme Q_4). Das Uran ist auch in dieser Lösung sicher 6wertig, weil U^{IV} durch Eisenchlorid glatt zu U^{VI} oxydiert wird.¹⁾

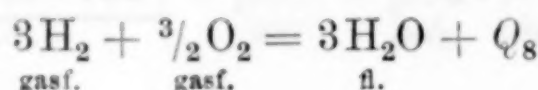
Unter Fortlassung der in beiden Fällen gleichen Ferrichlorid-Salzsäure ergeben sich also folgende 2 Hauptgleichungen:



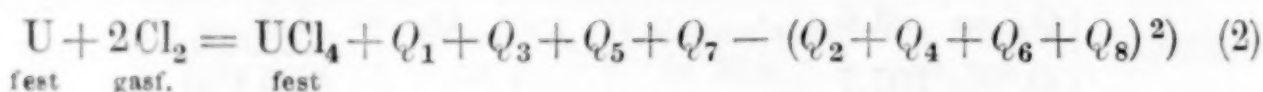
Mit den beiden Zusatzgleichungen für die Bildung konzentrierter Salzsäure aus den Elementen und aus Wasser und der Bildungswärme flüssigen Wassers:



und



folgt die Endgleichung:



Eine Übersicht über die Bedeutung und die Ermittlung dieser Wärmewerte gibt nochmals die folgende Zusammenstellung:

Q_1	Lösungswärme von UO_3 in FeCl_3/HCl .	} Diese Werte mußten neu bestimmt werden.
Q_2	Lösungswärme von UCl_4 in FeCl_3/HCl .	
Q_6	Lösungswärme von Chlor bei Herstellung der zweiten Endlösung.	
Q_3	Wärme beim Mischen mit konz. Salzsäure zur Herstellung der ersten Endlösung.	} Diese Werte mußten ebenfalls neu bestimmt werden, haben aber nur die Bedeutung untergeordneter Korrektionsglieder.
Q_4	Wärme beim Mischen mit Wasser zur Herstellung der zweiten Endlösung.	
Q_5	Bildungswärme von UO_3 aus den Elementen.	} Nicht ganz sicherer Literaturwert.
Q_7	Bildungswärme von 6 Mol konz. Salzsäure aus den gasf. Elementen und Wasser.	
Q_8	Bildungswärme von 3 Mol flüssigem Wasser aus den gasf. Elementen.	

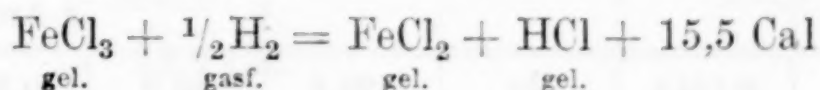
¹⁾ Die Reaktion kann auch maßanalytisch verwendet werden. Vgl. V. AUGER, Ref. in Z. analyt. Chem. 52 (1913), 772.

²⁾ Über eine sehr viel ausführlichere Ableitung dieser Formel vgl. das Manuskript-Exemplar der Dissertation von C. FENDIUS.

Entscheidend für die Bildungswärme von UCl_4 ist also nur die experimentelle Bestimmung dreier Werte und die richtige Auswahl des Wertes für die Bildungswärme von UO_3 . Umgekehrt kann man auf Grund der Messungen, wenn man für ΣQ den im vorigen Abschnitte gegebenen Wert 251 bzw. 213 Cal. für UCl_3 (vgl. S. 62) einsetzt, die Bildungswärme von UO_3 berechnen.

Für das Auflösen von Urantrichlorid gilt dieselbe Ableitung; wie beim Salzsäureverfahren hat man aber auch hier 1 Mol HCl weniger zum Reaktionsgemische 1 zuzusetzen, als vordem, weil UCl_3 1 Mol HCl zum Übergange in UCl_4 verbraucht; Q_3' bezieht sich also auf 5 statt auf 6 Mole und entsprechend verändert sich Q_4' und Q_7' .

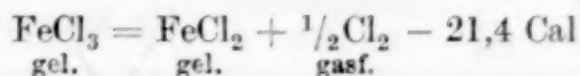
Aber hier ist noch eine andere Korrektur nötig. In Wirklichkeit stammt der Wärmebetrag beim Auflösen von UCl_3 in FeCl_3/HCl nicht allein aus den Vorgängen: $\text{UCl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{UCl}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2$ und der Oxydation von 4wertigem zu 6wertigem Uran, wie soeben vorausgesetzt wurde, sondern ein Teil des entstehenden Wasserstoffes reduziert unter Wärmeentwicklung FeCl_3 zu FeCl_2 , statt zu entweichen. Um Q_2' entsprechend unserer Voraussetzung zu erhalten, ist der gefundene Wärmebetrag also um die besagte Reduktionswärme zu vermindern. Das geschah ähnlich wie in einer früheren Arbeit von W. BILTZ und W. HOLVERSCHEIT¹⁾, indem man das Übermaß an reduziertem FeCl_3 in der Endlösung titrimetrisch feststellte, hieraus die Mole Wasserstoffs ermittelte, die reduzierend gewirkt hatten, und die Reduktionswärme nach der Gleichung



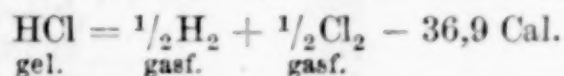
bewertete.²⁾

¹⁾ W. BILTZ und W. HOLVERSCHEIT, Z. anorg. u. allg. Chem. **140** (1924), 261, 264.

²⁾ Die Gleichung ergibt sich aus:



(vgl. Tab. 6) und der Bildungswärme gelösten Chlorwasserstoffs:



Früher (vgl. BILTZ und HOLVERSCHEIT) war für die erste Gleichung der THOMSEN'sche Wert $\frac{1}{2} \cdot 55,5$ Cal benutzt und als Reduktionswärme des Ferrichlorids der Wert 10,3 erhalten worden. Die in der zitierten Abhandlung gegebenen Bildungswärmen der intermetallischen Zinnverbindungen sind in der hier vorangehenden Abhandlung von W. BILTZ und F. MEYER korrigiert.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabb. 4—6 enthalten.

Tabelle 4.

Lösungswärme von UO_3 in $5 \text{ cm}^3 \text{ FeCl}_3/\text{HCl}$. Q_1 .

Nr.	Einwage in g	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/Mol
57	0,1443	60	157,6	20,2
58	0,2299		266,6	21,4
51	0,2081		236,0	21,0
52	0,2748	80	318,2	21,4
53	0,4365		485,9	20,6
54	0,3286		376,9	21,2
55	0,4347	60	481,8	20,5
56	0,1883		207,2	20,3
				20,8 ± 0,2

Tabelle 5.

Lösungswärme von UCl_4 in $5 \text{ cm}^3 \text{ FeCl}_3/\text{HCl}$. Q_2 .

Nr.	Einwage in g	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/Mol
46	0,2289	120	288,7	30,9
47	0,2519	320	309,5	30,1
48	0,2548	60	311,5	30,0
				30,3

Lösungswärme von UCl_3 in $5 \text{ cm}^3 \text{ FeCl}_3/\text{HCl}$. Q_2' .

Nr.	Einwage in g	Rein- UCl_3 in g	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/Mol uncorr.	Reduz. wirkender Wasserstoff in g-Atomen	Cal/Mol korr.
49	0,1966	0,1948	60	320,2	36,6	0,399	30,4
50	0,2530	0,2506	60	400,8	35,6	0,346	30,2
							30,3

Tabelle 6.

Lösungswärme von Chlor bei Herstellung von 5 cm^3 der zweiten Endlösung. Q_4 .

Nr.	mg Cl_2	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/Mol
59	43,35	200	400,3	42,3
60	49,00	220	464,4	43,4
61	45,81	200	428,6	42,8
62	47,57	180	444,4	42,8
				$42,8 \pm 0,2$

Das Lösungsmittel wurde durch Auflösen von kristallisiertem Eisenchlorid in 8er Salzsäure hergestellt und enthielt $185 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

im Liter. Tab. 5 enthält unter Q_2' die eben erwähnte Korrektur. Die Lösungswärme von Cl_2 in der Auflösung von Uranchlorid in Ferrichlorid-Salzsäure Q_6 ist gleich der Chlorierungswärme gelösten Ferrochlorids, also nach THOMSEN 55,5 Cal (vgl. Anm. 2, S. 57). Aber die THOMSEN'sche Messung bezieht sich auf eine verdünnte, schwach salzsaure Lösung, während hier eine 8er Salzsäure vorlag. Wir überzeugten uns, daß auch in unserer Versuchsanordnung in verdünnter Lösung der THOMSEN'sche Wert etwa erreicht wird, daß die Chlorierungswärme in unserer Ferrichlorid-Salzsäure aber für 1 Cl_2 42,8 Cal betrug (Tab. 6). Bei den Bestimmungen wurde nicht wie bei KLEMM und BRÄUTIGAM¹⁾ eine gemessene Menge Chlors benutzt, sondern — im übrigen unter Verwendung derselben Geräte — eine ungemessene Menge des Gases durch die Ferro-Ferrichloridlösung geleitet und die in Reaktion getretene Menge durch eine Endtitration des übrig gebliebenen Ferroeisens ermittelt. Zum Fernhalten von Luft und zur Beseitigung unabsorbierten Chlors diente Kohlensäure. Für die Mischungswärmen Q_3 und Q_4 fanden wir im Mittel 4,9 und 5,6 Cal bzw. für Q_3' $\frac{1}{6}$ weniger und Q_4' etwa $\frac{1}{6}$ weniger. Die Endwerte sind folgende:

 UCl_4

$Q_1 = 20,8 \text{ Cal}$	$Q_2 = 30,3 \text{ Cal}$
$Q_3 = 4,9 \text{ „}$	$Q_4 = 5,6 \text{ „}$
$Q_7 = 215,5 \text{ „}$	$Q_6 = 42,8 \text{ „}$
<u>241,2 Cal</u>	$Q_8 = 205,1 \text{ „}$
— 283,8 „	<u>283,8 Cal</u>
— 42,6 Cal	

Also:

 **UCl_3**

$Q_1 = 20,8 \text{ Cal}$	$Q_2' = 30,3 \text{ Cal}$
$Q_3' = 4,1 \text{ „}$	$Q_4' = 4,8 \text{ „}$
$Q_7' = 179,6 \text{ „}$	$Q_6 = 42,8 \text{ „}$
<u>204,5 Cal</u>	$Q_8 = 205,1 \text{ „}$
— 283,0 „	<u>283,0 Cal</u>
— 78,5 Cal	

Also:



¹⁾ KLEMM und BRÄUTIGAM, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 225.

III. Jod-Jodtrichloridverfahren. Gegenüber dem Verfahren II bietet die Ableitung nichts Neues. Nur war es hier nicht tunlich, die schon beim Ferrichlorid umständliche Korrektur auszuführen, die die Nebenreaktion beim Auflösen von UCl_3 erfordert; man beschränkte sich also auf die Messung der Auflösungswärme von UCl_4 . Das vergleichsweise ausgezeichnete Lösevermögen des Jodtrichlorids kann analytisch¹⁾ und, wie die nachfolgende Abhandlung zeigt, calorimetrisch auch für andere Aufgaben ausgenutzt werden. Man stellte das Präparat durch Einwirkung zunächst überschüssigen flüssigen Chlors auf festes Jod bei -79° her und löste davon 100 g in 100 g Salzsäure von 20,7 Gewichtsprozent HCl . Dieser Lösung wurden noch 15 g Jod beigelegt, weil dadurch das Lösevermögen für Chlor verbessert wird. Die Lösegeschwindigkeit für Chlor ist so groß, daß man sogar einige Vorsichtsmaßregeln beachten muß, wenn ein Zurücksteigen der Reaktionsflüssigkeit in den Chlorbehälter vermieden werden soll. Beim Auflösen von UCl_4 wurde dem Jodtrichlorid eine kleine Menge FeCl_3 als Katalysator zugefügt. Tab. 7 enthält die Einzelergebnisse, die nachfolgende Zusammenstellung das Endresultat. Q_3 betrug für 6 HCl 7,4 Cal; Q_4 für das entsprechende Wasser 5,3 Cal.

Tabelle 7.

Lösungswärme von UO_3 in 5 cm^3 JCl_3/HCl . Q_1 .

Nr.	Einwage in g	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/Mol
70	0,2190	60	244,8	20,7
71	0,3371	60	376,0	20,6
72	0,3329	60	377,2	20,9
				20,7

Lösungswärme von UCl_4 in 5 cm^3 JCl_3/HCl . Q_2 .

67	0,4299	100	1038,4	59,3
68	0,4820	100	1184,4	60,3
69	0,3234	60	802,3	60,9
				60,2

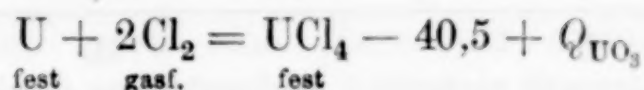
Lösungswärme von Chlor bei Herstellung von 5 cm^3 der zweiten Endlösung. Q_6 .

Nr.	mg Cl_2	Lösungsdauer in Min.	Hg korr. in mg	Cal/Mol
73	55,52	45	162,2	13,4
74	34,16	45	100,9	13,5
75	29,13	25	84,0	13,2
76	37,43	35	108,2	13,2
77	29,13	30	89,1	14,0
				$13,5 \pm 0,1$

¹⁾ E. BIRK, Z. angew. Chem. 41 (1928), 751.

UCl_4	$Q_1 = 20,7 \text{ Cal}$	$Q_2 = 60,2 \text{ Cal}$
	$Q_3 = 7,4 \text{ „}$	$Q_4 = 5,3 \text{ „}$
	$Q_7 = 215,5 \text{ „}$	$Q_6 = 13,5 \text{ „}$
	<u>243,6 Cal</u>	$Q_8 = 205,1 \text{ „}$
	$- 284,1 \text{ „}$	<u>284,1 Cal</u>
	$- 40,5 \text{ Cal}$	

Also:



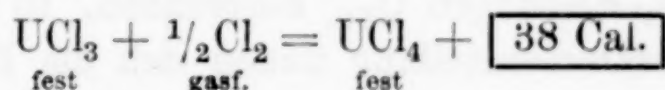
Vergleich der Ergebnisse.

1. Die nach Verfahren I bestimmten Bildungswärmen von UCl_4 und UCl_3 ordnen sich der Reihe anderer Bildungswärmen wie folgt ein:

Tabelle 8.

	Bildungswärme aus d. Elementen	Bildungswärme für 1 g-Atom Cl
NaCl	98	98
ThCl ₄	300	75
UCl ₃	213	71
UCl ₄	251	63
FeCl ₂	82	41
FeCl ₃	96	32
AuCl ₃	28,3	9,4 ¹⁾
AuCl	8,4	8,4 ¹⁾

Hiernach ist Uran ein Chlor gegenüber sehr unedles Metall, ähnlich dem Thorium; Eisen erweist sich hier, wie auch dem Sauerstoff gegenüber, als wesentlich edler. Die Differenz der Bildungswärmen gibt die Chlorierungswärme der niederen Stufe:



Diese thermochemische Gleichung ist unabhängig von der Messung der Lösungswärmen des metallischen Urans und kann daher auch unmittelbar durch Kombination der Lösungswärmen von UCl_4 und UCl_3 in 8er Salzsäure erhalten werden. Man kann also auch unabhängig von dem Betrage der Bildungswärme von UO_3 mit den beiden nach dem Eisenchlorid-Salzsäureverfahren erhaltenen Gleichungen die Wärme dieser Reaktion berechnen und findet auf diesem Wege 36 Cal. Wir möchten den ersten Wert für genauer halten, weil die Ableitung

¹⁾ Vgl. W. FISCHER und W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 81.

des zweiten stärker mit Korrekturen belastet ist; aber er war willkommen, weil er beweist, daß grobe systematische Fehler sicher ausgeschaltet waren.

Im folgenden sind einstweilen nur 3 Beispiele zusammengestellt, die zeigen, wie sich die atomistische Chlorierungswärme der höheren Chlorierungsstufe zu der der niederen verhält; es sind das also Daten, die zur Zeichnung der Valenzisobaren der Chloride geeignet sind.¹⁾

	I. Bildungswärme d. niederen Chloride aus Metall + Cl; in Cal	II. Bildungswärme der höheren Chloride aus niederem Chlorid + Cl; in Cal	Δ I/II in Cal
U	71	38	33
Fe	41	14	27
Au	8,4	10	- 1,6

Wie man sieht, sind die Differenzbeträge der letzten Spalte um so größer, je größer die Chloraffinität im niederen Chlorid ist. Beim Golde erscheint ein negativer Wert; indessen ist, wie in der folgenden Abhandlung, der die Daten entnommen sind, ausführlich gezeigt wird, die Bildungswärme hier kein geeignetes Maß für die Affinität; die fragliche positive Affinität beziffert sich aber sicherlich nur auf Bruchteile einer Calorie. Das Ergebnis ordnet sich in großen Zügen der ersten unserer systematischen Verwandtschafts-Untersuchungen zu. Aber wir sind noch davon entfernt, eine ausreichende Valenzisobarentafel der Chloride zeichnen zu können. Daß sich auf einer solchen ganz bestimmte Sonderheiten finden werden, kann schon jetzt mit Sicherheit gesagt werden.

2. Mit $Q_{\text{UCl}_4} = 251$ und $Q_{\text{UCl}_3} = 213$ läßt sich aus den FeCl_3/HCl - und J/JCl_3 -Messungen Q_{UO_3} ausrechnen. In der letzten Spalte der folgenden Zusammenstellung finden sich die Ergebnisse.

Reaktionsgleichung	Methode	Q_{UO_3}
$\text{U} + 2\text{Cl}_2 = \text{UCl}_4 - 42,6 + Q_{\text{UO}_3} \dots \dots \dots$	FeCl_3/HCl	294
$\text{U} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 = \text{UCl}_3 - 78,5 + Q_{\text{UO}_3} \dots \dots \dots$	FeCl_3/HCl	292
$\text{U} + 2\text{Cl}_2 = \text{UCl}_4 - 40,5 + Q_{\text{UO}_3} \dots \dots \dots$	J/JCl_3	292

Durch verschiedene Kombinationen W. G. MIXTER'scher Messungen²⁾ berechnen sich die drei Werte: 287, 291 und 304 Cal. Das

¹⁾ Vgl. W. BILTZ, Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl. 1908, 31. Oktober; Z. phys. Chem. 67 (1909), 561.

²⁾ W. G. MIXTER, Z. anorg. Chem. 78 (1912), 237.

Mittel deckt sich mit unseren Zahlen. Die beste Grundlage unter den drei Werten hat aber vielleicht der erste, der aus der Verbrennungswärme von Uran mit Sauerstoff und der Oxydation des entstandenen U_3O_8 zu UO_3 abgeleitet ist, weil das Verbrennungsverfahren als das unmittelbarste an sich für sehr zuverlässig gelten muß und der zweite Summand eine unabhängige Bestätigung durch tensimetrische Messungen¹⁾ erfahren hat. Es erscheint an der Hand der MIXTER'schen Versuchsbeschreibung nicht unmöglich, an seinen Verbrennungswerten noch eine Korrektur anzubringen, die das Resultat den unseren noch näher bringt. Aber eine Entscheidung kann nur durch eine Wiederholung der Verbrennungsversuche mit einem Uran von sehr hohem Feingehalte getroffen werden.

¹⁾ W. BILTZ und H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 274.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1928.

Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde.

13. Mitteilung.¹⁾

Über Lösungsmittelfehler. I: Der Alkoholfehler des Methylorange und verwandter Azo-Indikatoren.

Von A. THIEL und W. SPRINGEMANN.

Mit 2 Figuren im Text.

Die 10. Mitteilung²⁾ gab einen vorläufigen Bericht über Lösungsmiteleinflüsse, insbesondere den Alkoholfehler, bei einer Anzahl von Azo-Indikatoren. Es war festgestellt worden, daß der Alkoholfehler (wie vermutlich auch andere Lösungsmittelfehler) entgegen der herrschenden Anschauung nicht nur auf einer Veränderung der Stärke der Indikatoren als Elektrolyte (ausgedrückt in einer Verschiebung der Halbwertstufe) — ganz abgesehen von der Beeinflussung der Säurestufe der als Lösungsmittel dienenden Lösung durch den Fremdstoffzusatz — beruht, sondern daß auf die Farbe (oder die Farben) des Indikators ein ganz spezifischer qualitativer und quantitativer Einfluß ausgeübt wird. Dieser prägt sich in einer Veränderung der Absorptionskurven für die reinen Grenzfarben aus, und hiermit hängt die bekannte Erfahrung zusammen, daß man die Farbe einer Indikatorlösung in einem Lösungsmittelgemisch, z. B. in wäßrigem Alkohol, in die Farbenskala des Umschlagsintervalls in einem der reinen Lösungsmittel, z. B. in alkoholfreier wäßriger Lösung, nicht genau einstufen kann. Somit wird die colorimetrische Bestimmung des Lösungsmittelfehlers, streng genommen, zu einer Aufgabe der heterochromatischen Photometrie, d. h. sie läuft auf die Ermittlung einer ähnlichsten Vergleichsfarbe hinaus.

Die in der 10. Mitteilung niedergelegten Ergebnisse waren nun in einer Hinsicht durchaus unbefriedigend: in alkoholisch-wäßrigen Lösungen schien, in schärfstem Gegensatze zu dem Verhalten in rein wäßriger Lösung, keine Additivität der Mischfarbenvonanteilen zu herrschen. Demgemäß gab es im Isobathmensystem keinen allen

¹⁾ 12. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 169.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 136 (1924), 406.

Isobathmen gemeinsamen (isosbestischen) Punkt. Diese Besonderheit erschien vollkommen unverständlich; denn wenn auch die Grenzfarben in alkoholischen Lösungen von den in wäßriger Lösung geltenden verschieden sind, so ist doch kein Grund einzusehen, weshalb sich die Mischfarben im Umschlagsintervall nicht aus den für das betreffende Lösungsmittel charakteristischen Grenzfarben nach der Mischungsregel sollen berechnen lassen.

Die hierin liegende Anomalie fand nun eine ebenso einfache wie unerwartete Erklärung durch die neuerliche Beobachtung einer Ausbleichreaktion, der die gelben Grenzformen bestimmter Azo-Indikatoren in Gegenwart von Alkohol bei Belichtung unterworfen sind. Über diese Erscheinung wird in einer besonderen Mitteilung eingehend berichtet. Hier sei nur so viel gesagt, daß mit der Erkenntnis dieser Störung auch sogleich die Möglichkeit, sie auszuschalten, gewonnen war: die Messungen mußten mit im Dunkeln aufbewahrten („ausgeruhten“) Lösungen angestellt werden, und zwar unter möglichst kurzer Belichtung. Unter diesen Umständen verschwanden mit einem Schlage die vorher beobachteten Schwankungen der Extinktionen, und es ergaben sich auch für alkoholhaltige Lösungen normale Isobathmensysteme (wenn auch nicht in allen Fällen so ideale, wie in wäßrigen Lösungen, da kleine Lichtstörungen auch bei raschem Messen nicht zu vermeiden sind, wenn das System an sich lichtempfindlich ist).

Methodisches.

Die Extinktionsmessungen erfolgten mit Hilfe des KÖNIG-MARTENSschen Spektralphotometers. Die Genauigkeit der Messungen ist je nach dem angewandten Spektralgebiete etwas verschieden; man kann den Extinktionskoeffizienten (ϵ) zwischen 490 und 580 $m\mu$ und bei 436 $m\mu$ bis auf $\pm 2\%$, zwischen 460 und 480 $m\mu$ bis auf $\pm 3\%$ und bei 405 $m\mu$ bis auf etwa $\pm 5\%$ genau bestimmen.¹⁾

Die benutzten Farbstoffe waren teils reinste Handelsware, die durch Umkristallisieren auf optische Konstanz gebracht worden war, teils Substanzen eigener Herstellung, die schon zu früheren Untersuchungen gedient hatten und zu diesem Zwecke besonders gereinigt worden waren. Die Konzentration der Farbstofflösungen bewegte sich zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $4 \cdot 10^{-5}$ molar. Dementsprechend

¹⁾ Wegen sonstiger Einzelheiten vgl. die 12. Mitteilung und die Dissertation von WILHELM SPRINGEMANN, Zur Kenntnis des Lösungsmittelfehlers von Indikatoren, Marburg 1927.

wurde mit Schichtdicken zwischen 1 und 12 cm gearbeitet. Von der Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes haben wir uns durch Messungen in 60% igem Alkohol überzeugt.

Als zweites Lösungsmittel benutzten wir ausschließlich Äthylalkohol, der aufs sorgfältigste gereinigt wurde. Zur Herstellung des wasserfreien Alkohols diente die Destillation über gebranntem Kalk und weiterhin über Aluminiumamalgam nach WALDEN.¹⁾

Die Verwendung von Natriumhydroxyd als Base verbot sich wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumcarbonats in Alkohol. Es läßt sich nicht vermeiden, daß alkalische Lösungen aus der Luft etwas Kohlendioxyd aufnehmen und sich, sofern es sich um Lösungen mit höheren Alkoholgehalten handelt, dann durch ausgeschiedenes Carbonat trüben. Eine solche Trübung bedingt aber erhebliche und stark veränderliche Zerstreuungsverluste im Kurzwelligen, und die sich hieraus ergebende scheinbare Extinktion kann die Resultate beträchtlich fälschen. Wir haben einen brauchbaren Ersatz für Alkalihydroxyd im Tetramethylammonium-hydroxyd gefunden. Für die Versuche mit hohen Alkoholgehalten wurde die Base aus der wäßrigen Lösung (KAHLBAUM) durch Verdampfung im Hochvakuum bei Zimmertemperatur in festem Zustand und kristallwasserfrei gewonnen.

Eine noch recht dunkle Angelegenheit ist trotz aller bisheriger Bemühungen um eine Klärung die Frage nach der Säurestufe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln und in Lösungsmittelgemischen. Da die Säurestufe durch die Wasserstoffionen-Aktivität bedingt ist²⁾, kann man eine Stufenbestimmung nur auf Potentialmessungen gründen. Diese bieten aber in dem vorliegenden Falle vorläufig noch unüberwindliche Schwierigkeiten teils experimenteller teils — und das ist das Entscheidende — grundsätzlicher, theoretischer Art. Kernpunkt ist dabei die Frage, wie sich — Konstanz der Ionenaktivität vorausgesetzt — das Potential des Wasserstoffs bei einer stofflichen Veränderung des Lösungsmittels verhält. Hierüber ist noch nichts Sicheres bekannt, und so läßt sich der Wert von Säurestufen nicht rein wäßriger Lösungen gegenwärtig noch nicht angeben. Die Be-

¹⁾ P. WALDEN, H. ULICH und F. LAUN, Z. phys. Chem. 114 (1925), 281.

²⁾ Die Erwartungen von E. GÜNTEMBERG und E. SCHÖDT [Z. phys. Chem. 135 (1928), 419, Fußnote] finden also Erfüllung, wie das den Leistungen der in Rede stehenden Theorie seit 1922 entspricht. Im übrigen scheint mir, daß die genannten Forscher sich von dem „Durchperlen“ des Wasserstoffs bei WILKE übertriebene Vorstellungen machen.

A. THIEL.

stimmung von Spaltungsgleichgewichten mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode (H. GOLDSCHMIDT) liefert aus den bekannten Gründen (vgl. die neuere Theorie der Elektrolyte) keinen vollgültigen Ersatz.

Wir haben mit 0,5 n-, 0,4 n-, 0,1 n- und 0,01 n-Salzsäure und mit 0,01 n-Base gearbeitet und dabei angenommen, daß bei Methylorange und den ihm an Basenstärke nahestehenden Farbstoffen wenigstens die ersten beiden Säurelösungen das Vorhandensein praktisch reiner roter Grenzform gewährleisten. Beim Methylrot ist das auch schon bei 0,1 n-HCl zu erwarten. Daß in 0,01 n-Basenlösung die rein gelbe Grenzform vorhanden ist, erscheint als ganz zweifelsfrei. Aber wenn wirklich — was nach dem ganzen Isobathmenbilde nicht anzunehmen ist — selbst in den konzentriertesten Säurelösungen noch nicht die rein rote Grenzform vorliegen sollte, so macht das für die aus den Messungsergebnissen zu ziehenden Schlüsse nichts Erhebliches aus, da die durch einen mäßigen Gelbgehalt bedingten Fehler nicht sehr ins Gewicht fallen.

Die Messungsergebnisse.

- a) Methylorange, p'-Helianthin, p-Dimethylamido-azobenzol-p'-sulfosäure (bzw. deren Natriumsalz).

Die Tabelle 1 enthält die Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten. Die Werte für 0% Alkohol (wie auch die entsprechenden Daten der Tabellen 3, 4 und 5) entstammen der 8. Mitteilung.¹⁾

Aus den Zahlenwerten für $\log \epsilon = f(\lambda)$ ergeben sich zunächst zwei Arten gesetzmäßiger Zusammenhänge. Einmal läßt sich feststellen, wie sich der Farbcharakter der Grenzzustände des Indikators mit dem schrittweise erfolgenden Ersatze des einen Lösungsmittels (Wasser) durch das andere (Alkohol) verändert, und zum andern ergibt sich für ein und dasselbe Lösungsmittel(gemisch) ein Isobathmensystem, in dem jede einzelne Isobathme einer bestimmten Konzentration von Salzsäure oder Base entspricht. Solche Isobathmensysteme lassen sich, wie ein Blick auf die Tabelle 1 lehrt, für Lösungen mit 40%, 60%, 80% und 100% Alkohol konstruieren (für rein wäßrige Lösungen ist das Isobathmensystem in der 12. Mitteilung, S. 175 dargestellt).

¹⁾ A. THIEL, A. DASSLER und F. WÜLFKEN, Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. 18 (1924), 79.

Tabelle 1.

Methylorange. $\log \epsilon$.

Nr.	Vol.-% Alkohol	Elektrolyt	λ (m μ)											
			405	436	460	470	480	490	502	516	529	543	561	579
1	0	0,1 n-HCl	3,176	3,881	—	—	4,548*	4,638*	4,698*	4,686*	4,637*	4,530*	4,055*	3,250*
2		0,01 n-HCl	3,322	3,909	—	—	4,542*	4,623*	4,693*	4,675*	4,628*	4,498*	3,978*	—
3		0,1 n-NaOH	4,255	4,375	—	—	4,433*	4,380*	4,242*	4,007*	3,728*	3,387*	2,768*	—
4	20	0,01 n-HCl	—	3,851	—	4,459	—	4,639	4,699	4,695	4,661	4,571	4,146	3,398
5		0,5 n-HCl	—	—	4,308*	4,428*	—	4,613*	4,667	4,679*	4,668*	4,600*	—	—
6		0,1 n-HCl	—	3,863	—	4,435	—	4,608	4,680	4,683	4,647	4,594	4,243	3,568
7	40	0,01 n-HCl	3,813	4,061	—	4,438	—	4,532	4,583	4,578	4,544	4,483	4,137	3,447
8		0,01 n-Base	4,314	4,428	—	4,456	4,420	4,318	4,137	3,785	3,477	—	—	—
9		0,01 n-HCl	4,017	4,188	—	4,408	—	4,483	4,511	4,502	4,456	4,423	4,121	3,491
10	50	0,5 n-HCl	—	3,763	4,212	4,362	4,455	4,550	4,623	4,637	4,613	4,567	4,250	3,568
11		0,1 n-HCl	—	3,919	—	—	—	4,530	4,597	4,613	4,580	4,545	4,288	3,602
12		0,01 n-HCl	4,117	4,260	—	—	—	4,407	4,400	4,382	4,335	4,250	3,969	3,279
13	60	0,01 n-Base	4,339	4,449	4,462	4,400	4,324	4,188	3,919	3,591	—	—	—	—
14		0,01 n-HCl	4,207	4,322	—	4,396	—	4,335	4,290	4,258	4,185	4,065	3,909	3,279
15		0,5 n-HCl	—	3,778	4,196	4,316	4,436	4,502	4,602	4,624	4,596	4,561	4,297	3,690
16	80	0,1 n-HCl	—	4,029	—	4,350	—	4,452	4,505	4,524	4,512	4,487	4,238	3,580
17		0,01 n-HCl	4,248	4,356	—	4,391	—	4,277	4,193	4,121	4,061	4,017	3,806	3,204
18		0,01 n-Base	4,352	4,439	4,413	4,330	4,218	4,072	3,806	3,447	—	—	—	—
19	90	0,1 n-HCl	—	4,114	—	—	—	4,405	4,465	4,493	4,471	4,449	4,248	3,644
20		0,01 n-HCl	4,348	4,382	4,405	4,332	4,255	—	4,049	4,013	3,969	3,935	3,732	3,146
21		0,1 n-HCl	4,000	4,090	4,301	4,332	4,369	4,427	4,480	4,533	4,509	4,494	4,267	3,613
22	100	0,5 n-HCl	—	3,602	4,104	4,272	4,425	4,525	4,610	4,665	4,645	4,618	4,415	3,785
23		0,1 n-HCl	—	3,857	4,158	4,253	4,335	4,413	4,502	4,540	4,517	4,505	4,312	3,708
24		0,01 n-HCl	4,360	4,344	4,297	4,260	4,215	4,176	4,173	4,152	4,140	4,121	3,949	—
25		0,01 n-Base	4,467	4,443	4,340	4,207	4,049	3,826	3,505	—	—	—	—	—

* = interpoliert.

Am übersichtlichsten werden diese Beziehungen bei graphischer Darstellung. Fig. 1 gibt die Veränderung der Grenzkurven des Methylorange beim Ersatze des Wassers durch Alkohol. Die gestrichelten Kurven sind die Wasserkurven (1 die obere — rote —, 3 die untere — gelbe — Grenzkurve). Von den ausgezogenen Kurven stellen 22 und 25 obere und untere Grenzkurve in 100%igem Alkohol dar, während 13 die untere Grenzkurve in 60%igem Alkohol ist.

Man erkennt deutlich die hypsochromatische Verschiebung bei der unteren und die bathochromatische Verschiebung bei der oberen Grenzkurve.

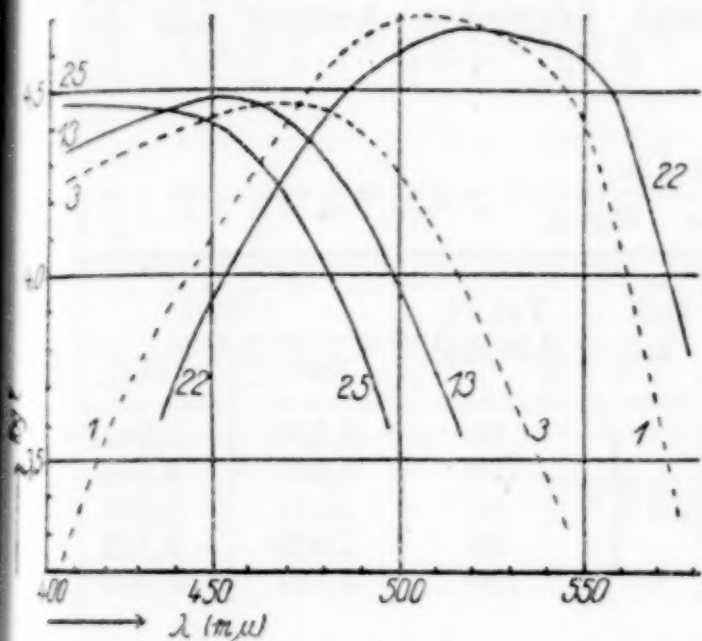


Fig. 1.

Grenzkurven des Methylorange.
(Die Bezeichnungen entsprechen denen der Versuche von Tabelle 1.)

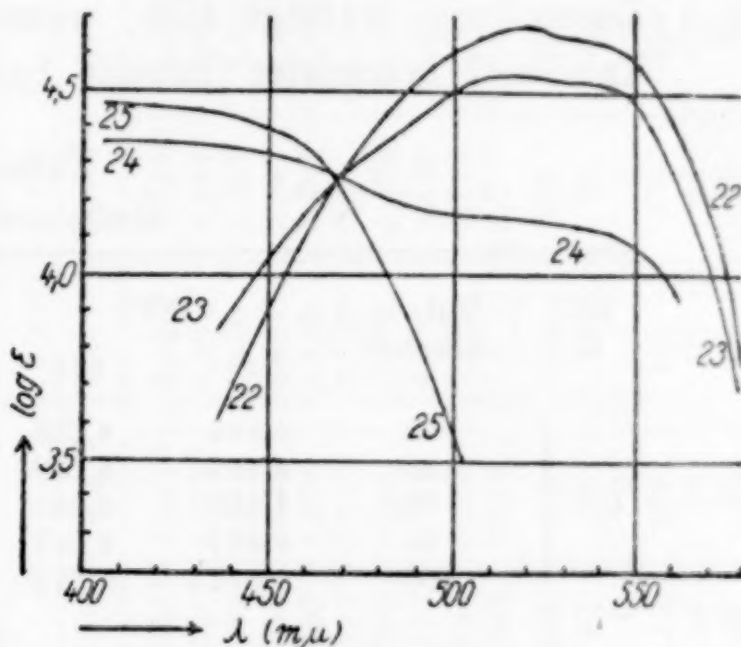


Fig. 2. Methylorange.

Isobathmen des Umschlagsintervalls in 100%igem Alkohol. (Die Bezeichnungen entsprechen den Nummern der Versuche von Tabelle 1.)

Fig. 2 zeigt das Isobathmensystem für 100%igen Alkohol. Alle 4 Kurven gehen ziemlich genau durch einen gemeinsamen (isobestischen) Punkt. Es zeigt sich also hier deutlich jener Zusammenhang erfüllt, der in der vorläufigen (10.) Mitteilung noch vermißt wurde. Entsprechende, aber jedesmal individuelle Isobathmensysteme ergeben sich auch für die Mischungen von Wasser mit Alkohol. Besonders exakt ist der gemeinsame Schnittpunkt aller Kurven in 40%igem Alkohol ausgebildet. Auf eine graphische Darstellung der übrigen Isobathmensysteme haben wir jedoch verzichtet.¹⁾

Beim Vorhandensein einer durch die Existenz normaler Isobathmensysteme zum Ausdruck kommenden Additivität der Farbmischung muß sich längs jeder einzelnen Isobathme ein (abgesehen von

¹⁾ Sie sind in der Dissertation von W. SPRINGEMANN enthalten.

den üblichen Streuungen) konstanter Umschlagsgrad berechnen lassen. Die Berechnung ist in der Tabelle 2 (S. 71) durchgeführt. Man sieht, wie bei zunehmendem Alkoholgehalte der Umschlagsgrad sowohl in der 0,1 n-Salzsäure als auch in der 0,01 n-Salzsäure abnimmt. In der letztgenannten Säurelösung ist allerdings α bei dem 100% igen Alkohol wieder etwas höher (30%) als beim 80% igen Alkohol (29%). Diese Erscheinung ist kein Zufall und beruht auch nicht auf Versuchsfehlern, sondern stellt eine weitere Gesetzmäßigkeit dar, die man deutlicher erkennt, wenn man die Extinktionskurven $\log \varepsilon = f(\lambda)$ einerseits für 0,1 n-HCl und anderseits 0,01 n-HCl in ihrer Abhängigkeit vom Alkoholgehalte entwirft. Eine graphische Darstellung erübrigt sich, wenn man folgenden Auszug aus der Tabelle 1 betrachtet (Tabelle 1a).

Tabelle 1a.
Methylorange. $\log \varepsilon$.

HCl n.	Vol.-% Alkohol	λ (m μ)		HCl n.	Vol.-% Alkohol	λ (m μ)	
		543	561			543	561
0,1	60	4,545	4,288	0,01	60	4,250	3,969
	80	4,487	4,238		70	4,065	3,909
	90	4,449	4,248		80	4,017	3,806
	95	4,494	4,267		90	3,935	3,732
	100	4,312	4,312		100	4,121	3,949

In allen vier Teilabschnitten der Tabelle finden sich Minima von $\log \varepsilon$, die durch Fettdruck gekennzeichnet sind. Da nun in dieser Gegend des Spektrums die obere Grenzkurve stetig abfällt¹⁾ und die untere Grenzkurve praktisch mit der λ -Achse zusammenfällt, bedeutet ein Wiederanstieg von $\log \varepsilon$ nach dem Minimum unzweifelhaft eine Wiederrzunahme des Umschlagsgrades mit weiter steigendem Alkoholgehalte. Es besitzt also der Umschlagsgrad ein Minimum bei 80 bis 90% Alkohol, falls man die Säurekonzentration konstant hält. Hierin liegt die spektralphotometrische Bestätigung für eine auf colorimetrischem Wege gemachte Beobachtung von I. M. KOLTHOFF.²⁾ Diese findet ihren Ausdruck in der Feststellung, daß Methylorange bei einem bestimmten Alkoholgehalte ein Minimum der Säureempfindlichkeit zeigt (von KOLTHOFF zwischen 92 und 99% Alkohol gefunden). In dieser Weise erklärt sich der oben erwähnte auffällige Gang der α -Werte (Tabelle 2) zwischen 80 und

¹⁾ Deswegen wurden gerade diese Wellenlängen gewählt.

²⁾ Der Gebrauch von Farbindikatoren (Berlin, Springer, 3. Aufl. 1926).

Nr. der Tab. I	Vol.-% Alkohol	Elektrolyt	436	460	470	480	490	502	516	529	543	561	Mittel
5	40	0,5 n-HCl	—	—	100	—	100	100	100	100	100	—	—
6		0,1 n-HCl	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7		0,01 n-HCl	—	—	88	—	—	—	76	73	76	—	75
8		0,01 n-Base	—	—	0	—	—	—	0	0	0	—	—
10	60	0,5 n-HCl	100	—	—	—	100	100	100	100	100	—	—
11		0,1 n-HCl	89	—	—	—	92	93	92	92	95	—	92
12		0,01 n-HCl	44	—	—	—	50	50	51	51	48	—	49
13		0,01 n-Base	0	—	—	—	0	0	0	0	0	—	—
15	80	0,5 n-HCl	100	—	—	—	100	100	100	100	100	100	100
16		0,1 n-HCl	78	—	—	—	83	76	78	83	84	87	81
17		0,01 n-HCl	22	—	—	—	36	27	27	29	29	32	29
18		0,01 n-Base	0	—	—	—	0	0	0	0	0	0	—
22	100	0,5 n-HCl	100	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100
23		0,1 n-HCl	87	82	—	68	73	76	75	74	77	79	77
24		0,01 n-HCl	24	23	—	34	31	31	30	31	32	34	30
25		0,01 n-Base	0	0	—	0	0	0	0	0	0	0	—

Tabelle 3. Methylgelb. log ϵ .

Nr.	Vol.-% Alkohol	Elektrolyt	λ (m μ)												α Mittel	
			405	436	460	470	480	490	502	516	529	543	561	579		
1	0	0,1 n-HCl	3,176	3,681	4,158*	4,290*	4,382*	4,477*	4,535*	4,544*	4,513*	4,458*	4,000*	3,301*	—	
2		0,1 n-NaOH	4,267	4,308	4,312*	4,267*	4,176*	4,072*	3,887*	3,491*	3,000*	—	—	—		
3		0,4 n-HCl	3,176	3,634	4,121	4,248	4,362	4,444	4,530	4,564	4,548	4,524	4,253	3,623		
4	40	0,1 n-HCl	—	3,708	4,111	4,241	4,350	4,423	4,517	4,547	4,520	4,480	4,218	3,602	—	
5		0,01 n-HCl	3,799	3,945	4,176	4,267	4,335	4,378	4,415	4,441	4,422	4,391	4,097	3,431		
6		0,01 n-Base	4,344	4,352	4,342	4,270	4,127	3,945	3,644	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5		
7	80	0,4 n-HCl	3,204	3,602	4,076	4,179	4,326	4,391	4,479	4,529	4,512	4,473	4,255	3,613	—	
8		0,1 n-HCl	3,813	3,887	4,121	4,212	4,267	4,344	4,420	4,449	4,431	4,422	4,158	3,505		
9		0,01 n-HCl	4,305	4,267	4,196	4,121	4,041	3,982	3,940	3,919	3,887	3,857	3,623	<3,5		
10	40	0,01 n-Base	4,387	4,297	4,179	4,061	3,903	3,663	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5	—	
3		Um- schlags- grad	100	100	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100		75
5			77	79	—	—	85	80	73	75	75	74	70	—		
6	0		0	—	—	0	0	0	0	0	0	0	0	—		
7	80	$\alpha = \%$ rot	100	100	—	—	100	100	100	100	100	100	100	100	93	
8			79	78	—	—	80	85	87	83	83	89	80	—		
9			20	—	—	—	23	24	29	27	24	24	23	—		
10			0	0	—	—	0	0	0	0	0	0	0	24		

* = interpoliert.

100% Alkohol in 0,01 n-HCl; bei den Lösungen mit 0,1 n-HCl ist der Wiederanstieg von α nur deswegen nicht zu erkennen, weil die Zwischenwerte fehlen.

Es entsteht nun noch die weitere Frage, ob sich die Farben der rein wäßrigen und der rein alkoholischen Indikatorformen additiv verhalten, so daß sich die Farbe einer Alkohol-Wassermischung nach der Gesellschaftsrechnung aus den beiden Reinfarben ergibt. Das könnte, wenn überhaupt, natürlich nur einerseits für die gelben, anderseits für die roten Grenzformen gelten, denn im Umschlagsgebiete ändert sich ja auch der Umschlagsgrad mit dem Alkoholgehalte. Aber auch für die reinen Grenzfarben gilt eine solche einfache Beziehung nicht. Für die gelben Grenzfarben kann man das übrigens sofort aus der Fig. 1 ablesen. Denn dann müßte die Kurve 13 doch durch den Schnittpunkt der Kurven 3 und 25 hindurchgehen und dürfte in dem hier dargestellten Gebiete nirgends höher liegen als jede der anderen beiden Kurven.

Theoretisch ist auch ein so einfacher Zusammenhang, wie vorstehend angedeutet, gar nicht zu erwarten. Denn wenn man auch noch gar nichts über die Ursache der Farbverschiedenheit in den verschiedenen Lösungsmitteln aussagen kann, außer der Vermutung, daß Solvatationsvorgänge hierbei entscheidend mitsprechen, so läßt sich doch kein Reaktionsmechanismus denken, der jene einfache Gesetzmäßigkeit verursachen könnte.¹⁾

b) Methylgelb²⁾, p-Dimethylamido-azobenzol.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 3 (S. 71) zusammengestellt, die auch Angaben über die Umschlagsgrade enthält.

Das Verhalten dieses Indikators ähnelt durchaus dem des Methylorange. Die optischen Daten werden weiter unten im Zusammenhange mit denen der anderen untersuchten Indikatoren besprochen werden. Auf graphische Darstellungen kann verzichtet werden.

¹⁾ Auch die Berechnung des Mischungsverhältnisses von Wasser und Alkohol nach Molprozenten würde in unserem Falle, wie die Fig. 1 erkennen läßt, nichts Wesentliches ändern. Die Sachlage ist hier also entschieden weniger einfach, als in einigen Fällen, die G. SCHEIBE untersucht hat [Literatur Z. Ang. 41 (1928), 690].

²⁾ Von anderer Seite wird in der Regel der Ausdruck „Dimethylgelb“ gebraucht. Wir können keinen Anlaß erkennen, hier anders zu verfahren, als beim Methylorange und beim Methylrot, und möchten die einheitlichere Bezeichnungsweise empfehlen.

Tabelle 4. Monomethylorange. $\log \varepsilon$.

N	Vol.-% Alkohol	Elektrolyt	λ (m μ)											α Mittel	
			405	436	460	470	480	490	502	516	529	543	561		
1	{ 0	0,1 n-HCl	3,322	4,041	4,462*	4,569*	4,648*	4,683*	4,692*	4,649*	4,497*	4,196*	3,447*	—	
2		0,1 n-NaOH	4,337	4,350	4,344*	4,283*	4,193*	4,072*	3,851*	3,556*	3,114*	—	—		
3		0,4 n-HCl	3,380	3,898	4,362	4,477	4,579	4,649	4,681	4,668	4,613	4,408	3,826		
4	{ 80	0,1 n-HCl	3,771	4,100	4,356	4,441	4,512	4,572	4,596	4,580	4,520	4,316	3,732	—	
5		0,01 n-HCl	—	4,297	4,352	4,335	4,326	4,320	4,295	4,246	4,182	—	—		
6		0,01 n-Base	4,391	4,420	4,344	4,223	4,061	3,903	3,556	<3,5	<3,5	<3,5	<3,5		
3	{ 80	Umschlags- grad $\alpha = \frac{0}{100}$ rot	—	100	—	100	100	100	100	100	100	100	100	—	
4			—	79	—	82	80	80	81	81	81	81	81		
5			—	35	—	37	37	35	36	37	37	—	—		—
6			—	0	—	0	0	0	0	0	0	0	0		0

Tabelle 5. Methylrot. $\log \varepsilon$.

N	Vol.-% Alkohol	Elektrolyt (oder Kurvenart)	λ (m μ)												
			405	436	460	470	480	490	502	516	529	543	561	579	
1	{ 0	Grenzkurve rot I	3,591	3,708	4,130*	4,312*	4,439*	4,539*	4,623*	4,703*	4,727*	4,696	4,619*	4,158	
2		Grenzkurve rot II	3,079	3,785	4,322*	4,427*	4,542*	4,618*	4,696*	4,719*	4,707*	4,653	4,391*	3,785	
3		Grenzkurve gelb	4,279	4,312	4,267*	4,193*	4,093*	3,935*	3,644*	3,301*	2,699*	—	—	—	
4	{ 40	0,1 n-HCl	3,146	3,771	4,272	4,413	4,521	4,628*	4,686	4,724	4,710	4,651	4,443	3,940	
5		0,01 n-HCl	3,462	3,851	4,279	4,360	4,493	4,584*	4,652	4,696	4,686	4,631	4,480	4,044	
6		0,01 n-Base	4,335	4,330	4,236	4,127	3,978	3,813	3,505	—	—	—	—	—	
7	{ 80	0,1 n-HCl	—	3,792	4,279	4,400	4,513	4,600	4,671	4,705	4,679	4,626	4,422	3,922	
8		0,01 n-HCl	3,799	4,061	4,342	4,430	4,521	4,582	4,622	4,612	4,542	4,425	4,170	3,724	
9		0,01 n-Base	4,413	4,288	4,127	3,949	3,763	3,519	—	—	—	—	—	—	
10	{ 100	0,5 n-HCl	—	3,613	4,210	4,373	4,513	4,610	4,688	4,739	4,737	4,703	4,544	4,025	
11		0,1 n-HCl	—	3,634	4,233	4,386	4,511	4,597	4,672	4,728	4,734	4,699	4,542	4,079	
12		0,01 n-HCl	3,532	3,898	4,310	4,420	4,515	4,590	4,650	4,681	4,656	4,603	4,446	3,969	
13		0,01 n-Base	4,362	4,149	3,945	3,778	3,591	—	—	—	—	—	—	—	

* = interpoliert.

c) Monomethylorange, p-Monomethylamido-azobenzol-p'-sulfosäure.

Die Tabelle 4 enthält die Messungsergebnisse und die daraus berechneten Umschlagsgrade.

Bei diesem Indikator ist die Berechenbarkeit der Zwischenfarben aus den Grenzfarben in 80%igem Alkohol ebenso gut ausgeprägt, wie in wäßriger Lösung, wovon die sehr gute Konstanz der Umschlagsgrade längs einer Isobathme Zeugnis ablegt. Da die gelbe Grenzform des Monomethylorange nicht lichtempfindlich ist, erscheint die Annahme berechtigt, daß die größeren Streuungen der α -Werte bei den alkoholhaltigen Lösungen der anderen Indikatoren auf noch vorhandene geringe Lichtstörungen zurückzuführen sind. Die optischen Daten werden weiter unten besprochen.

d) Methylrot, p-Dimethylamido-azobenzol-o'-carbonsäure.

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 5 zu finden. Bei graphischer Darstellung (auf die wir hier verzichten) ist deutlich zu erkennen, daß die untere („gelbe“) Grenzkurve mit den übrigen Isobathmen keinen gemeinsamen Schnittpunkt (isosbestischen Punkt) besitzt. Es kann sich daher bei den Kurven der Versuche 5, 8 und 12 der Tabelle 5 keinesfalls um Isobathmen des Umschlagsintervalls gelb-rot I handeln. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit dagegen besitzt die Annahme, daß in den 0,01 n-Salzsäurelösungen die Grenzkurve für rot I (oder doch eine ihr naheliegende Kurve), in den konzentrierteren Säurelösungen die Grenzkurve für rot II beobachtet wird.

Es spricht dafür auch die Tatsache, daß die Kurve für 0,5 n- und für 0,1 n-HCl in 100%igem Alkohol praktisch zusammenfallen. Die optischen Daten werden unter dieser Annahme weiter unten ausgewertet. Die beiden „roten“ Grenzkurven zeigen in sehr charakteristischer Weise die Abhängigkeit ihrer Schnittpunkte vom Alkoholgehalte.

e) Vergleichende Zusammenstellung der wichtigsten optischen Daten.

In Tabelle 6 sind die charakteristischen optischen Konstanten der untersuchten 4 Indikatoren für Mischungsverhältnisse von 0 bis 100 Vol.-% Alkohol vereinigt.

Die Farbtiefe der gelben Grenzformen nimmt beim Ersatze von Wasser durch Alkohol ausnahmslos ab (hypsochromatische Ver-

schiebung von λ_{\max}). Dagegen steigt hierbei überall die Farbtüchtigkeit (Zunahme von ϵ_{\max}).

Tabelle 6.
Optische Daten (Übersicht).

Vol.-% Alkohol:	0	40	60	80	100
Maximum der unteren Grenzkurve (gelb) $\lambda/\epsilon \cdot 10^{-5}$					
Methylorange . . .	472/0,29	460/0,29	450/0,30	450/0,27	U.V./ > 0,3
Methylgelb.	450/0,21	450/0,22	—	U.V./ > 0,25	—
Monomethylorange	454/0,23	—	—	432/0,26	—
Methylrot	447/0,208	(400/0,22)	—	U.V./ > 0,28	U.V./ > 0,25
Maximum der oberen Grenzkurve (rot) $\lambda/\epsilon \cdot 10^{-5}$					
Methylorange . . .	506/0,510	508/0,48	513/0,44	516/0,43	520/0,47
Methylgelb.	508/0,355	514/0,36	—	518/0,34	—
Monomethylorange	500/0,495	—	—	507/0,46	—
Methylrot	I. 530/0,533 II. 517/0,525	I. 521/0,49 II. 517/0,52	—	I. 507/0,43 II. 517/0,51	I. 515/0,47 II. 520/0,55
Isosbestische Punkte*) $\lambda_i/\epsilon_i \cdot 10^{-5}$					
Methylorange . . .	472/0,29	472/0,27	472/0,24	476/0,24	468/0,17
Methylgelb.	420/0,185	—	—	468/0,16	—
Monomethylorange	454/0,23	—	—	460/0,22	—
Methylrot.	3. 430/0,048 4. 521/0,524	3. 461/0,19 4. 550/0,40	—	3. 483/0,34 4. > 580/? ?	3. 482/0,34 4. > 580/? ?

*) Bezüglich der Numerierung bei einer Mehrzahl solcher Punkte vgl. 12. Mitteilung, S. 192/193.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten der gelben Grenzformen steht dasjenige der roten Grenzformen (nur das Methylrot nimmt eine Sonderstellung ein). Hier bewirkt der Übergang vom Wasser zum Alkohol eine bathochromatische Verschiebung (Zunahme von λ_{\max}), verbunden mit einer Abnahme der Farbtüchtigkeit.

Daraus ergibt sich mit Notwendigkeit, daß die Farbe solcher Indikatoren im Umschlagsintervall eine Veränderung im Sinne einer Verstärkung der gelben Komponente erfahren müßte, auch wenn sich beim Ersatze von Wasser durch Alkohol weder die Säurestufe der Lösung änderte noch die Halbwertstufe des Indikators (seine „Säureempfindlichkeit“). Hierbei ist vorausgesetzt, daß man die veränderten Farbtöne überhaupt noch miteinander vergleichen, in den Mischfarbenskalen beiderseits Farben größter Ähnlichkeit ausfindig machen kann. Diese Aufgabe wird etwas erleichtert durch den Umstand, daß die Verschiebung der Farbtiefe bei den gelben und bei den roten Grenzfarben in entgegengesetztem Sinne erfolgt.

Bemerkenswert ist das Verhalten der roten Grenzformen beim Methylrot. Die Grenzform Rot II zeigt sich hinsichtlich Farbtiefe und Farbtüchtigkeit praktisch unempfindlich gegenüber Alkohol.

Diese Tatsache würde ein weiteres Argument zugunsten der Annahme darstellen können, daß wir es hier — im Gegensatze zu den roten Formen der anderen drei Indikatoren mit einem Indikator-kation, nicht mit einem Indikatorzwitterion¹⁾ zu tun haben.

Das Zwitterion des Methylrot (Rot I) erweist sich wieder als alkoholempfindlich; seine Farbtüchtigkeit ändert sich dabei in demselben Sinne, wie die der anderen Zwitterionen. Dagegen erfolgt die Änderung der Farbtiefe gerade im umgekehrten Sinne wie bei diesen, d. h. es ist eine hypsochromatische Verschiebung zu beobachten, die durch ein Maximum geht, um bei den höchsten Alkoholgehalten wieder abzunehmen.

Folgerungen.

Wenn im vorstehenden zunächst die qualitative, optische Seite des Alkoholfehlers beleuchtet worden ist, d. h. die Abhängigkeit der Grenzfalten vom Alkoholgehalte, so entsteht weiterhin die ebenso wichtige Frage nach dem Betrage einer Verschiebung des Umschlagsintervalls (oder der Halbwertstufe) beim Ersatze von Wasser durch Alkohol. In dieser Verschiebung würde sich die Veränderung der Elektrolytnatur des Indikators und damit für diejenigen Fälle, in denen elektrolytische und chromotropische Gleichgewichte sich decken²⁾, die Verschiebung der Farbgleichgewichte rein gelb \rightleftharpoons rein rot ausdrücken.

Hier bedarf man nun der Kenntnis der Säurestufen der alkoholhaltigen Lösungen, und auf diesem Gebiete liegt, wie oben bereits erwähnt, noch vieles im argen. Man kann sich vorläufig nur in der Weise helfen, daß man bestimmte behelfsmäßige Annahmen macht und prüft, ob sie zu brauchbaren Folgerungen führen. Wir tun das für unseren Fall an der Hand der folgenden Tabelle 7.

An einer Reihe vergleichbarer Versuchsergebnisse soll das Zusammenwirken von Alkoholgehalt, Säurekonzentration und Art des Indikators studiert werden. Die 5. Spalte bringt die Umschlagsgrade

¹⁾ Vgl. A. THIEL und O. PETER, 12. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 170 und 185. Im Gegensatze zu H. RÖRDAM's Vorschlag [vgl. Z. phys. Chem. 135 (1928), 425], „Zwitterion“ durch „Amphoion“ zu ersetzen, sehen wir keinen Anlaß, im deutschen Schrifttum die historische Bezeichnung aufzugeben. Für den internationalen Verkehr würden wir aber statt „Amphoion“, das sich schlecht ausspricht und nicht gut klingt, entweder „Amphoterion“ oder ganz kurz „Amphion“ (in Anlehnung an „Kation“ und „Anion“) empfehlen.

²⁾ Ein Beispiel ist Methylorange, vgl. A. THIEL und O. PETER, 12. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 174.

Tabelle 7.
Elektrochemische Daten (Übersicht).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Versuch Tab. Nr.	Vol-°/o Alkohol		α °/o rot	isochrom. p_H (Wasser)	Δp_H (Wasser)	$p_H^{1/2}$ brutto Einzel- werte Mittel- werte		Indikator	
1	1	7	40	75(96,0)	2,92	—	2,50	(2,50)	Methylorange ($p_H^{1/2} = 3,40$)
2	1	11	60	92(99,6)	2,34	0,92	2,10	2,05	
3	1	12		49(96,0)	3,42		2,00		
4	1	16	80	81(99,6)	2,77	1,02	1,67	1,65	
5	1	17		29(96,0)	3,79		1,63		
6	1	23	100	77(99,6)	2,88	0,89	1,56	1,61	
7	1	24		30(96,0)	3,77		1,65		
8	3	5	40	75(95,1)	2,83	—	2,50	(2,50)	Methylgelb ($p_H^{1/2} = 3,31$)
9	3	8	80	83(99,5)	2,62	1,19	1,73	1,63	
10	3	9		24(95,1)	3,81		1,52		
11	4	4	80	81(99,3)	2,55	0,88	1,67	1,72	Monomethylorange ($p_H^{1/2} = 3,18$)
12	4	5		36(93,5)	3,43		1,77		

der alkoholischen Lösungen und dahinter in Klammern diejenigen α -Werte, welche der gleiche Indikator in einer rein wäßrigen Säurelösung der gleichen Konzentration zeigen würde. Die benutzten Indikatoren sind mit ihren Halbwertstufen in der 10. Spalte verzeichnet. Die in der 6. Spalte stehenden Zahlen sind die „isochromatischen Wasserstufen“, d. h. diejenigen Stufen, welche in rein wäßriger Lösung herrschen, wenn die Indikatoren die in den alkoholischen Lösungen beobachteten Umschlagsgrade (entsprechend den α -Werten der Spalte 5) aufweisen. Es wären das die Säurestufen der alkoholischen Lösungen, wenn die Elektrolytnatur und damit die Halbwertstufe der Indikatoren durch den Alkohol keine Veränderung erführe (und wenn, was nicht von vornherein sicher ist, in alkoholischen Lösungen der gleiche zahlenmäßige Zusammenhang zwischen Stufenänderung und Farbänderung besteht, wie in wäßriger Lösung).

Ob diese Bedingungen wirklich erfüllt sind, kann man leicht feststellen. Denn dann müßte sich ja für die gleiche wäßrig-alkoholische Lösung, unabhängig vom verwendeten Indikator, immer dieselbe isochromatische Wasserstufe ergeben. Ein Blick auf die Spalte 6 lehrt aber, daß für 0,1n-HCl in 80%igem Alkohol mit Methylorange der Wert 2,77, mit Methylgelb der Wert 2,62 und mit Monomethylorange der Wert 2,55 gefunden wird. Die hier vorhandenen Differenzen sind zu groß, als daß man sie auf Ungenauigkeiten der optischen Messungen zurückführen könnte. 0,01n-HCl

in 80%igem Alkohol liefert die entsprechenden, noch stärker differierenden Werte 3,79; 3,81; 3,43. Auch die Stufendifferenz zwischen 0,1n- und 0,01n-HCl (Spalte 7) fällt mit verschiedenen Indikatoren verschieden aus, wie die Zahlenreihe 1,02; 1,19; 0,88 zeigt (für 80%igen Alkohol gültig). Mithin ist klar, daß die oben genannte Voraussetzung nicht erfüllt sein kann.

Zu einer anderen Gruppe von Grenzwerten gelangt man, wenn man die Säurestufen der alkoholhaltigen Lösungen provisorisch denen der alkoholfreien mit gleichem Säuregehalt gleichsetzt und auf dieser Grundlage die Halbwertstufen der Indikatoren in den Lösungen mit verschiedenem Alkoholgehalte ausrechnet. Man würde auf diesem Wege einen ersten (rohen) Anhalt für die Veränderung der Elektrolytnatur der Indikatoren gewinnen (vgl. die Spalten 8 und 9)

Nun ist ersichtlich, daß auf dem letztgenannten Wege die Säurestufen der alkoholischen Lösungen zweifellos zu hoch (p_H numerisch zu klein) angenommen und demgemäß die Halbwertstufen der Indikatoren ebenfalls zu hoch gefunden werden. Andererseits fallen, wenn man mit den wäßrigen Halbwertstufen der Indikatoren rechnet, die Säurestufen der alkoholischen Lösungen ohne Zweifel zu tief aus. Die Wahrheit wird also zwischen den beiden Arten von Grenzwerten liegen, und es muß sich durch ein Näherungsverfahren die wahre Säurestufe jeder Lösung und damit auch die Halbwertstufe eines Indikators in dem betreffenden Lösungsmittel annähernd ermitteln lassen. Geht man dabei so vor, daß man zunächst mit den Mittelwerten zwischen den „wäßrigen“ und den mittleren „alkoholischen“ Brutto-Halbwertstufen (Spalte 9) rechnet, daraus die angenäherten wahren Säurestufen der Lösungen ermittelt, für jede Alkoholkonzentration aus den errechneten Einzelwerten den Mittelwert bildet, eventuell noch graphisch ausgleicht, rückwärts hieraus die Halbwertstufen der Indikatoren berechnet, wiederum

Tabelle 8.

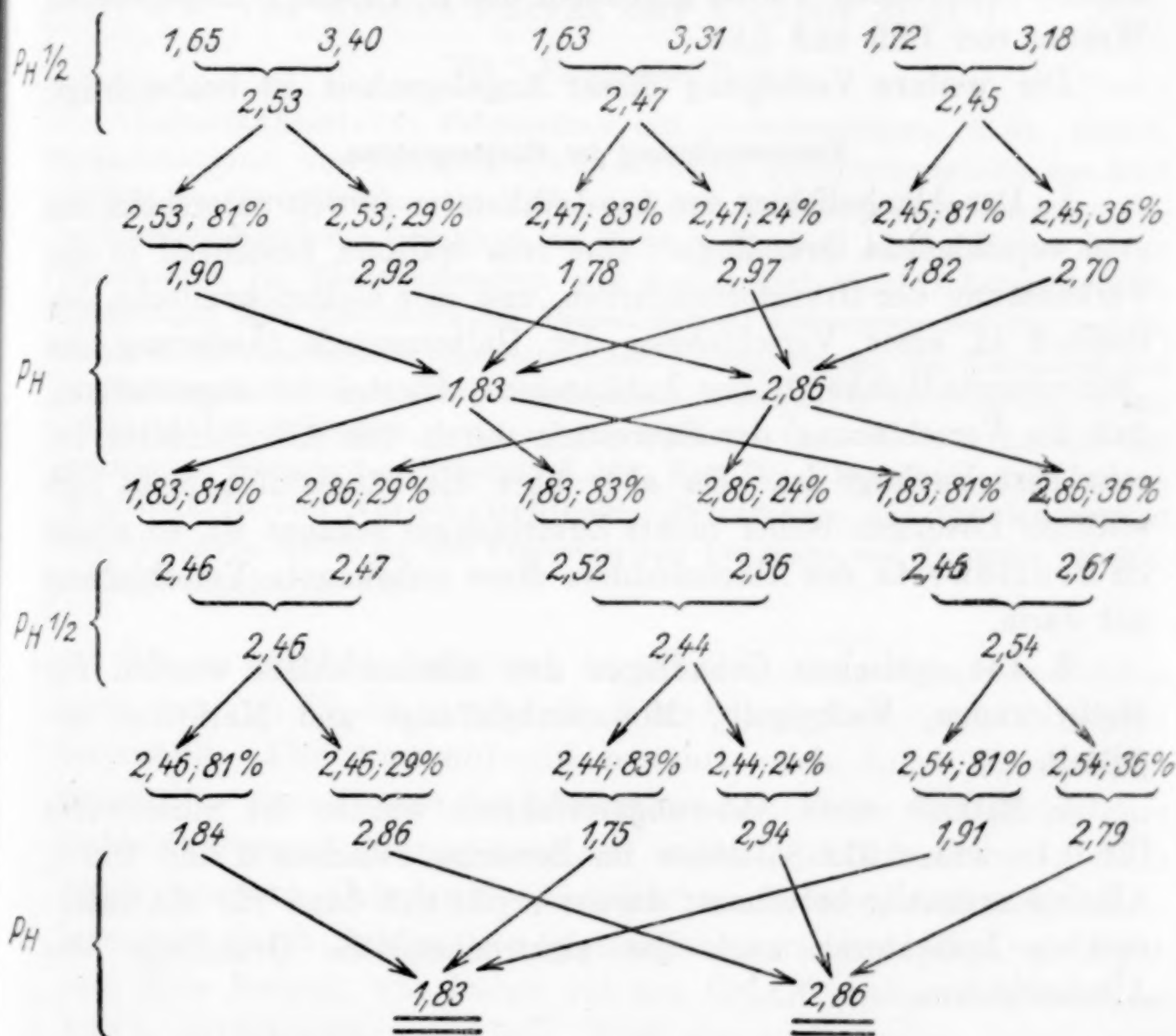
Säurestufen (p_H) alkoholhaltiger Salzsäurelösungen und Halbwertstufen ($p_{H^{1/2}}$) in den gleichen Lösungsmittelgemischen.

Vol.-% Alkohol	p_H für HCl		$p_{H^{1/2}}$ der Indikatoren		
	0,1-n.	0,01-n.	Methylorange	Methylgelb	Monomethylorange
0	1,04	2,02	3,40	3,31	3,18
40	1,48	2,45	2,93	2,93	—
60	1,62	2,70	2,68	—	—
80	1,83	2,86	2,46	2,44	2,54
100	1,99	2,88	2,51	—	—

mittelt (zweite Annäherung) und endlich aus diesen Mittelwerten und den Umschlagsgraden die Säurestufen — nunmehr in zweiter Näherung — bestimmt, so gelangt man zu den Stufenwerten, die in der Tabelle 8 verzeichnet sind. Die hierbei verwendeten Halbwertstufen der Indikatoren sind ebenfalls angegeben. Die Herleitung der Säurestufen ist schematisch am Beispiele der Lösungen mit 80% Alkohol in der Tabelle 9 („Stammbaum“) erläutert.

Tabelle 9.

Ableitung der Säurestufen für 0,1 n- und für 0,01 n-Salzsäure
in 80 Vol.-%igem Alkohol.



In Anbetracht des noch sehr knappen Materials ist noch Zurückhaltung bei der Verwertung dieser Ergebnisse geboten. Es wird eine weitere Prüfung des Verfahrens auf erheblich breiterer Grundlage, also mit Indikatoren von wesentlich abweichender Halbwertstufe und in Lösungen mit systematisch variiertem Säuregehalte, notwendig sein. Immerhin ist eine Übereinstimmung der Einzel-

werte für die beiden hier ausführlicher behandelten Säurestufen in 80%igem Alkohol bis auf weniger als $\pm 0,1$ Einheiten erzielt.

Für die rein alkoholische Lösung kann man eine Vergleichung der bei 0,1n- und 0,01n-HCl berechneten Werte mit denjenigen Säurestufen vornehmen, die man aus den Spaltungsgraden der Salzsäure — freilich nach der Leitfähigkeitsmethode gewonnen und daher im strengen Sinne nicht ohne weiteres verwendbar — berechnen kann. Nach H. GOLDSCHMIDT¹⁾ betragen die Spaltungsgrade für 0,1n- und für 0,01n-HCl 0,39 und 0,61, was einer Säurestufe von 1,40 und 2,22 (auf Konzentrationen, nicht auf Aktivitäten bezogen!) entsprechen würde, gegenüber den in Tabelle 8 angegebenen Werten von 1,99 und 2,88.

Die weitere Verfolgung dieser Angelegenheit ist beabsichtigt.

Zusammenfassung der Hauptergebnisse.

1. Der Alkoholfehler der Azo-Indikatoren (soweit untersucht) hat zwei verschiedene Grundlagen: eine rein optische, bestehend in der Veränderung der Grenzformenfarben, und eine elektrochemische, bestehend in einer Verschiebung der Halbwertstufe (Änderung der „Säureempfindlichkeit“) der Indikatoren. Hierbei ist angenommen, daß die Verschiebung der Säurestufe durch den Alkoholzusatz bereits berücksichtigt ist. Da aber über die Säurestufen nicht rein wäßriger Lösungen bisher nichts Zuverlässiges bekannt ist, so steckt im Bruttowerte des Alkoholfehlers diese unbekannte Verschiebung mit darin.

2. Die optischen Grundlagen des Alkoholfehlers wurden für Methylorange, Methylgelb, Monomethylorange und Methylrot ermittelt.

3. Mithilfe eines Näherungsverfahrens wurden die Stufenwerte für 0,1- und 0,01n-Salzsäure im Bereiche zwischen 0 und 100% Alkohol erstmalig berechnet; daraus ergibt sich dann für die untersuchten Indikatoren auch die elektrochemische Grundlage des Alkoholfehlers.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft statten wir für die Unterstützung unserer Arbeiten unseren verbindlichsten Dank ab.

¹⁾ H. GOLDSCHMIDT, Z. phys. Chem. 89 (1915), 131.

Marburg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, August 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1928.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 49.¹⁾

**Über die Verwandtschaft
von Chlor und anderen Halogenen zum Golde.**

Von WERNER FISCHER und WILHELM BILTZ.²⁾

Mit 7 Figuren im Text.

Inhaltsübersicht: Präparatives und Dichtemessungen. S. 81. Kap. I. Dissoziations- und Dampfdruckmessungen; Dissoziationsdrucke von AuCl und AuBr ; Dampfdrucke von AuCl_3 nach dem Durchströmungsverfahren; Experimentelle Kritik des Verfahrens von PETIT. S. 84. Kap. II. Calorimetrische Messungen im Eis calorimeter mit Jod/Jodtrichlorid; Laboratoriumserfahrungen beim Gebrauche des Eis calorimeters; Lösungswärmen von metallischem Golde verschiedener Herstellungsart; Lösungswärmen von Halogenen und Goldhalogeniden; Vergleich mit tensimetrischen Daten. S. 93. Kap. III. Über Affinität und Bildungswärme im System Chlor/Gold; Einfluß der spezifischen Wärmen der Teilhaber. S. 104. Kap. IV. Über die Darstellungsmöglichkeit von Auro-Aurichlorid. Präparatives und Calorimetrisches; Experimentelle Kritik an den Versuchen von PETERSEN und THOMSEN. Stabilisierungsversuche. S. 106.

Die im folgenden benutzten Aurohalogenidpräparate wurden nach den von W. BILTZ und W. WEIN³⁾ ausgearbeiteten Verfahren hergestellt. Für Aurochlorid bewährte sich dabei die Arbeitsvorschrift, wonach man beim thermischen Abbaue von metallfreier Goldchlorwasserstoffsäure ausgehen müsse. Daß man mit einem durch trockene Chlorierung metallischen Goldes erhaltenen, nicht besonders durch Sublimation gereinigten Aurichloridpräparate nicht zum Ziele kommt, war früher auf den Gehalt solcher Präparate an Au_2Cl_4 zurückgeführt worden. Nach der vorliegenden Arbeit sind die älteren Indizien für das Bestehen einer solchen Mischverbindung nicht stichhaltig und wir können daher diese Deutung des präparativen

¹⁾ Abh. 48 vgl. W. BILTZ und C. FENDIUS, Über die Bildungswärmen von UCl_4 , UCl_3 und UO_3 , Z. anorg. u. all. Chem. 176 (1928), 49.

²⁾ Einzelheiten sind im Manuskript-Exemplar der Dissertation von W. FISCHER, Hannover 1927, enthalten.

³⁾ W. BILTZ und W. WEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 192.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 176.

Mißerfolges nicht mehr voll aufrechterhalten.¹⁾ Zur Herstellung analysenreinen Aurojodids ist es ratsam, das Fällern, Filtrieren und Auswaschen möglichst schnell vorzunehmen und das feuchte Präparat unverzüglich zum Trocknen in einen mit Ätzkali beschickten Vakuum-exsiccator zu bringen. Es kommt hier mehr auf schnelles Arbeiten an, als darauf, ob die Goldchlorwasserstoffsäure ganz frei von Fremdsäure ist.

Die schönsten Aurichloridpräparate erhielt man durch Einwirkung eines getrockneten Chlorstromes auf feinverteiltes Gold bei Temperaturen, die 250° fast erreichten, aber nicht überschritten. Bequem war dabei eine Versuchsanordnung, ähnlich wie sie M. PETIT²⁾ vorschlägt. Ein Porzellanschiffchen mit dem Golde befand sich in einem Glasrohre, das sich unmittelbar neben dem Schiffchen zu einer oben und unten tubulierten Kugel erweiterte; durch den oberen Tubus entwich überschüssiges Chlor und man konnte auch von dort aus in der Kugel verdichtetes Goldchlorid mit einem Glasstabe durch den unteren Tubus in ein an diesen angeschliffenes Vorrats- oder Reaktionsgefäß befördern, sofern die Kristalle nicht von selbst herunterfielen. Das Goldpräparat war nach CL. WINKLER mit schwefliger Säure gefällt und bei 180° getrocknet worden. Erhitzt wurde das Gold in einem über das Glasrohr gezogenen Asbestkasten. Die Darstellung war zeitraubend und brachte in einer Stunde nur etwa 0,1—0,2 g AuCl_3 ; aber es bildeten sich prachtvolle, bis zu 10 mm lange Kristallnadeln.

Schneller kommt man nach DIEMER³⁾ zum Ziele, wenn man $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in einem Chlorstrom vorsichtig anheizt und schließlich $\frac{1}{2}$ Stde. auf 200° hält. Die Masse ist matter und dunkler rot, als das sublimierte Präparat.

Als man zur Darstellung von Auribromid Brom auf gefälltes Gold mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur oder im Einschlußrohre bei 110° einwirken ließ⁴⁾, erhielt man um 3—4% an Brom zu arme Präparate. Erst eine mehrmalige Behandlung im Einschlußrohre führte dem Ziele näher, wenn man zwischendurch das Präparat mehrfach fein verrieb. Das kann ohne Nachteil an der Luft geschehen, weil merkwürdigerweise Goldbromid im Gegensatze zu Goldchlorid kaum hygroskopisch ist.

¹⁾ Vielleicht hatte damals ein Gemisch von Gold, Goldchlorür und Goldchlorid vorgelegen.

²⁾ M. PETIT, Bull. Soc. Chim. [4] 37/38 (1925), 1141.

³⁾ DIEMER, Journ. Amer. chem. Soc. 35 (1913), 553.

⁴⁾ Vgl. F. EPHRAIM, Ber. 52 (1919), 246.

Zur Analyse kann man bei Auroverbindungen den Goldgehalt ohne weiteres durch vorsichtiges Verglühen feststellen, ohne des früher benutzten, etwas umständlichen Sodaverfahrens¹⁾ zu benötigen. Trihalogenide wurden zur Goldbestimmung in wenig Wasser gelöst und die Lösungen mit schwefliger Säure eingedampft. Zu Vollanalysen wurden die Chloride und Bromide 2 Tage lang der Einwirkung von Oxalsäure in schwach schwefelsaurer Lösung überlassen; aus den Filtraten wurde nach Aufkochen mit etwa 10 cm³ Salpetersäure das Halogen gefällt. Goldjodür wird durch das Oxalsäure-reduktionsgemisch schlecht benetzt; man begnügte sich mit Goldbestimmungen. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 zusammen- gestellt.

Tabelle 1.
Präparate und Analysen.

	Proz. Au		Proz. Halogen		Bemerkungen
	gef.	ber.	gef.	ber.	
AuCl 1	84,72	84,76	15,26	15,24	} hellgelb; 2nc ²⁾
	84,73	84,76	—	—	
	84,69	84,76	—	—	
2	84,69	84,76	—	—	}
3	84,88	84,76	15,06	15,24	
AuBr 1	71,67	71,16	—	—	
	71,65	71,16	—	—	} hellgraubraun; 4ec ²⁾
	71,27	71,16	—	—	
	71,34	71,16	—	—	
AuJ 1	62,20	60,84	—	—	} grünlichgelb
	62,37	60,84	—	—	
2	61,47	60,84	—	—	} zitronengelb; 1ia ²⁾
3	60,72	60,84	—	—	
4	60,73	60,84	—	—	} sublimiert
AuCl ₃ 1	64,88	64,96	35,10	35,04	
	64,86	64,96	35,12	35,04	
	65,14	64,96	—	—	
	64,78	64,96	—	—	
AuBr ₃ 5	45,39	45,13	—	—	} blauschwarz, nicht hy- groscopisch
	45,58	45,13	54,47	54,87	
	45,38	45,13	—	—	

AuBr Nr. 1, AuJ Nr. 1 und Nr. 2 und AuBr₃ enthielten danach merkliche Mengen überschüssigen Goldes; das war bei der Auswertung der späteren calorimetrischen Messungen zu berücksichtigen. Beim AuBr₃ war es für das Ergebnis gleichgültig, ob man die Korrektur unter der Annahme ausführte, der Mehrgehalt an Gold sei durch Anwesenheit von AuBr oder von Metall bedingt.

1) W. BILTZ und W. WEIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 195.
2) Farbenbezeichnung nach W. OSTWALD im 24 teiligen Farbkreis.

Dichtemessungen. Eine von W. FISCHER an Goldchlorür Nr. 3 ausgeführte Dichtebestimmung ist bereits in einem früheren Zusammenhange gemeinsam mit Versuchen von H. HERZER¹⁾ ausgewertet worden. Die Dichte von Goldchlorid hat bereits TH. KIRKE ROSE²⁾ zu 4,3 bestimmt; aber der Wert ist, wie die in Tab. 2 zusammengestellten neuen Messungen zeigen, zu niedrig. Als Sperr-

Tabelle 2.
Dichte von AuCl_3 .

g Einwage	Präparat Nr.	g verdrängt. Paraffinöl $d_4^{25} = 0,8783$	d_4^{25}	Molvol.
2,8303	1	0,5339	4,656	—
2,0890	2	0,3916	4,685	—
2,5866	2	0,4849	4,685	—
			4,67	65,0

flüssigkeit bewährte sich ein Paraffinöl, das man vor der Verwendung im Vakuum weitgehend von gelösten Gasen befreit hatte, um nicht durch die Gasentwicklung aus der ziemlich zähen Flüssigkeit im Pyknometer selbst belästigt zu werden. Petroleum, Benzol und auch Quecksilber reagieren mit Aurichlorid. Aus dem Molvolumen von AuCl_3 65,0 würde mit dem Volumen des Goldes 10,3 ein Chlorigvolumen von 18 folgen, also ein wesentlich größeres als das Nullpunktsvolumen 16,5.³⁾ Hier liegt also eine Sonderheit vor. Vergleicht man aber das Chlorigvolumen im Aurichlorid 18 mit dem im Aurochlorid 19,5, so hat man in dieser Zuordnung eine Bestätigung der Regel, wonach oft die Räume der Anionen mit stärkerer Häufung, d. h. mit wachsender Valenzzahl des Kations schwinden.

Kapitel I.

Dissoziations- und Dampfdruckmessungen.

1. Dissoziationsdrucke von Goldchlorür: $2\text{AuCl} = 2\text{Au} + \text{Cl}_2$. Eine Hauptversuchsreihe zur Messung dieser Dissoziationsdrucke wurde in einem Tensieudiometer vorgenommen, bei dem zwischen Substanzgefäß und Manometer als Nullinstrument ein kleines U-Rohr

¹⁾ W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **159** (1926), 100.

²⁾ TH. KIRKE ROSE, Journ. chem. Soc. **67** (1895), 881.

³⁾ Vgl. W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathemat.-physikal. Kl., 16. Juli 1926.

mit sirupöser Phosphorsäure geschaltet war.¹⁾ Auf der Manometerseite befand sich eine Luftschleuse zur Einstellung des Ausgleichdruckes; der Raum zwischen dem Phosphorsäurefaden und der Substanz war bekannt und man konnte von dort gemessene Mengen abgespaltenen Chlors entnehmen. Zur Heizung dienten Siedeflüssigkeiten. Zur Dichtung des Schliffes und Hahnes des Substanzgefäßes war sogenanntes „chlorfestes“ Fett verwendet worden, wie es sich früher mehrfach bewährt hatte.²⁾ Lang andauernder Beanspruchung und vor allem Belichtung gegenüber erwies sich indessen dieses Fett hier keineswegs als wirklich „chlorfest“. Ebenso wie andere Fachgenossen haben wir daher bei Meßgeräten für Chlor völlig vom Fette abgesehen und einen zweiten Apparat verwendet, der zwischen der Substanz und der Phosphorsäure aus einem Stücke Glas bestand und nach dem Evakuieren zugeschmolzen wurde. Man verzichtete dabei auf eine Kontrolle der Substanz-Zusammensetzung während des Abbaues. Bei Versuchen nach der ersten Anordnung stellte sich ein Anfangsdruck ziemlich schnell ein, es folgte dann eine der Zeit annähernd proportionale, im Dunkeln langsam, im Lichte ziemlich schnell verlaufende Druckvermehrung, deren sekundäre Natur man zwar alsbald erkannte, die aber erst durch die Versuche im fettfreien Gerät endgültig als Folge einer lichtempfindlichen Reaktion zwischen Chlor und Fett erwiesen wurde. Zur Auswertung der Versuche im ersten Geräte war eine Extrapolation auf die Versuchszeit Null zulässig, wie die Versuche im zweiten Gerät noch besonders zeigen. Bei den zum Teil über einen Tag dauernden Versuchen sublimierte regelmäßig eine kleine Menge von Goldchlorid in die kälteren Teile des Substanzgefäßes. Die kondensierte Reaktion: $3\text{AuCl} = \text{AuCl}_3 + 2\text{Au}$ verläuft zwar im erhitzten Bodenkörper in der Richtung von rechts nach links; aber Aurichlorid kann (vgl. die folgende Abhandlung) in der Gasphase bestehen und sich aus dieser an den kalten Gefäßteilen niederschlagen. Eine Fälschung des Aurochlorid-Chlordrucks war dabei nicht zu befürchten, weil das verdichtete Goldchlorid kalt blieb und der Goldchloriddampf-Partialdruck in der Gasphase bei den fraglichen Temperaturen noch sehr klein ist.

Wie man aus Tab. 3 ersieht, ordnen sich die unter Fettausschluß erhaltenen Druckwerte den extrapolierten ein. An jenen änderte eine 10stündige Belichtung nichts; auch war das Druckgleichgewicht, wie

¹⁾ Vgl. z. B. L. WÖHLER und M. GRÜNZWEIG, Ber. 46 (1913), 1588; W. BILTZ und B. FETKENHEUER, Z. anorg. Chem. 89 (1914), 99; B. FETKENHEUER, Dissertation, Berlin 1914.

²⁾ Vgl. W. BILTZ und E. MEINECKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 131, (1923), 7.

Tabelle 3.

Dissoziationsdrucke von AuCl.

Präparate Nr. 1 und 2.

Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	p mm	Bemerkungen
1	155,7	9,5	Auf die Einstellzeit Null extrapoliert
2	182,9	27,5	" " " " " "
7	183	27,3	
3	209,3	70	Fettfreies Gerät; p von oben eingestellt
4	216,7	93	Auf die Einstellzeit Null extrapoliert
8	217	92	" " " " " "
5	231,4	163,5	Fettfreies Gerät
6	(282)	760	Auf die Einstellzeit Null extrapoliert
			Aus der Geraden $1/T : \log p$ entnommen

Tabelle 4.

Dissoziationsdrucke von AuBr.

Präparat Nr. 2. Fettfreies Gerät.

Nr.	$t^{\circ}\text{C}$	p mm	Bemerkungen
1	111	21,4	—
5	111	18,3	—
3	139	71,1	Von oben eingestellt
4	139	67,4	Von unten eingestellt
2	156	132	—

Versuch 7 zeigt, unabhängig von der Richtung der Druckeinstellung. In den Bodenkörpern war bei einigermaßen vorgeschrittener Zersetzung neben unzersetzter Substanz metallisches Gold wahrzunehmen. Diesem zweiphasigen Bodenkörper entspricht, daß der Zersetzungsdruck des Goldchlorürs nahezu unabhängig von dessen relativer Menge war. Wie mit dem die Beurteilung der Bodenkörperzusammensetzung gestattenden ersten Gerät beispielsweise in Versuch 3 festgestellt wurde, änderte sich der Druck nur von 70 auf 68 mm, wenn der Molprozentgehalt der Substanz an AuCl von 80 auf 31 sank. In die Tab. 3 sind die jeweils höchsten an nur wenig abgebautem Goldchlorür beobachteten Drucke aufgenommen.

2. Dissoziationsdrucke von Goldbromür: $2\text{AuBr} =$ fest

$2\text{Au} + \text{Br}_2$. Die Messungen wurden in dem fettfreien Gerät vor-
fest gasf. genommen; die Einstellzeiten betrugen 5—10 Stunden; man überzeugte sich, daß die Drucke mindestens 3 Stunden hindurch unverändert blieben, und ließ die Einstellungen im Dunkeln vor sich gehen. Indessen wäre das unnötig gewesen; denn eine Probe bei Versuch 5 (Tab. 4) bewies, daß der eingestellte Druck in zerstreutem Tageslichte 4 Stunden hindurch der gleiche blieb. Die Bodenkörper waren bei Beendigung

der Messungen schätzungsweise bis zu $\frac{1}{4}$ abgebaut und ließen unter dem Mikroskop neben graubraunem Goldbromür metallisches Gold erkennen.

3. Dampfdrucke von Aurichlorid. Die Dissoziation des Goldchlorids: $\text{AuCl}_3 = \text{AuCl} + \text{Cl}_2$, ist mehrfach gemessen worden.¹⁾

Die Unabhängigkeit der Drucke von dem Goldchloridgehalte der Bodenkörper hatte F. MEYER erwiesen. Am genauesten scheinen uns die Zahlen von PELLATON, der beiderseitige Druckeinstellungen vorgenommen und seine Werte ausgezeichnet durch eine Interpolationsformel darzustellen vermocht hatte. Aber eine Ergänzung bei der Verwertung zur Beurteilung der Affinität der Reaktion bedurften sämtliche Messungen: sie geben exakt nur die Summe von Dissoziationsdruck und Dampfdruck des Goldchlorids und über den Dampfdruck des Goldchlorids lagen sehr widerspruchsvolle Angaben vor. Nach KIRKE ROSE ist bei 251° der Dampfdruck des Goldchlorids 178 mm, nach PETIT bei 181° 9,7, bei 251° 24,6 und bei 326° 67 mm. Die beobachteten Summendrucke wären somit bis zu 24% größer als die Dissoziationsdrucke. Die von uns ausgeführte Neubestimmung der Dampfdrucke des Goldchlorids ergab im Gegensatze hierzu, daß die Korrekturen meist zu vernachlässigen sind; auch ließ sich der Fehler erkennen, der die Werte von PETIT beeinflußt hatte; daß die von KIRKE ROSE angegebene Zahl kein großes Zutrauen verdient, geht aus seinem Verfahren hervor; denn er ließ aus einer über Goldchlorid mit Chlor und vergastem Goldchlorid gesättigten Atmosphäre eine Probe zur Analyse in ein Vakuum überströmen; daß dabei die Gefahr des Mitreißen und des Übersublimierens von Goldchlorid besteht, ist ersichtlich.

Wir bestimmten im Anschlusse an Erfahrungen u. a. von BRAUNE²⁾ und v. WARTENBERG³⁾ die Goldmenge, die von einem über erhitztem Goldchlorid gesättigten Chlorstrome mitgeführt wurde. Nach der folgenden Abhandlung ist zurzeit die Formel Au_2Cl_6 für vergastem Goldchlorid die annehmbarste. Wenn P den Druck des Chlorstromes bedeutet, b die Grammatome mitgeführten Goldes, a die Mole durchgesetzten Chlors, so ist $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$ der Partialdruck des 2 Atome Gold im Molekül enthaltenden Goldchlorids:

$$p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6} = \frac{P \cdot b}{2a},$$

¹⁾ TH. KIRKE ROSE, Journ. chem. Soc. 67 (1895), 881; F. MEYER, Compt. rend. 133 (1901), 815; M. PELLATON, Journ. Chim. phys. 13 (1915), 428, 460; M. PETIT, Bull. Soc. Chim. [4] 37/38 (1925), 615.

²⁾ H. BRAUNE, Z. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 109.

³⁾ H. v. WARTENBERG, Ann. 440 (1924), 97.

wobei gegenüber dem Gesamtdrucke P der kleine Partialdruck p als Subtrahend vernachlässigt ist. Goldchlorür kommt nach den Ergebnissen der folgenden Arbeit als Teilhaber in der Gasphase bei den Temperaturen, um die es sich hier handelt, nicht in Frage.

10 g Goldchlorid befanden sich in den drei unteren Windungen des in Fig. 1 abgebildeten Schlangenrohres, das durch ein elektrisch

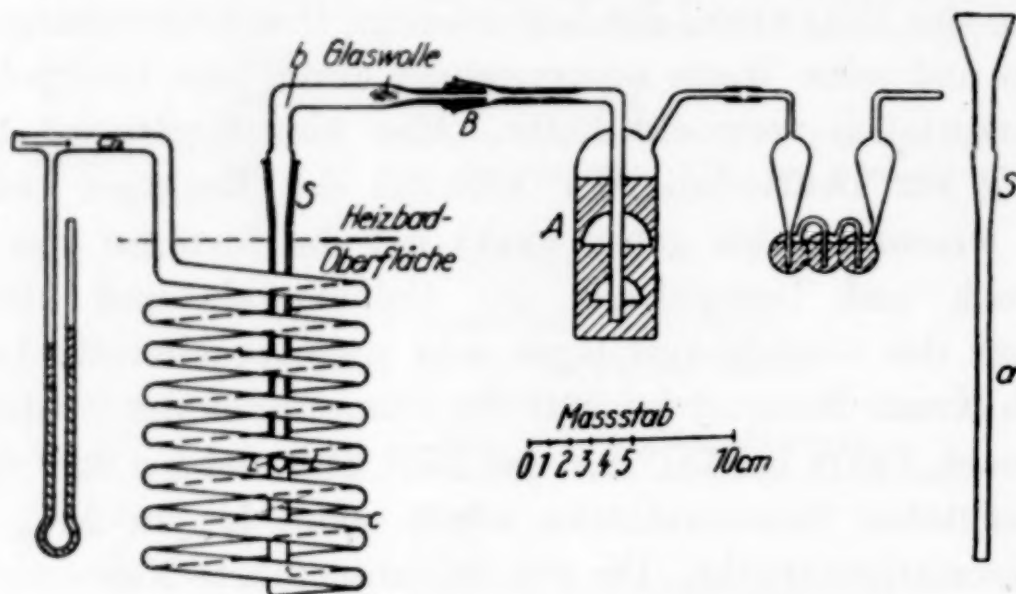


Fig. 1.

geheiztes Paraffinölbad konstant (Maximalfehler $\pm 1^\circ$) erwärmt und von getrocknetem Chlor durchströmt wurde, dessen Überdruck gegen die Atmosphäre an einem Manometer abzulesen war. Das verflüchtigte Goldchlorid gelangte durch die bei L in der Figur angedeuteten beiden Löcher in das Innere des Rohres b , das im Schliffe S in den senkrechten Teil c des Schlangenrohres eingesetzt war. Zur Schliffschmierung diente Graphit.¹⁾ Das Goldchlorid verdichtete sich in dem Einsatzrohr, und zwar hauptsächlich in der Höhe des Heizflüssigkeitsspiegels, während das Chlor, durch Glaswolle filtriert, durch den Capillarschliff B zu den mit Natronlauge (20 g NaOH : 100 g H₂O) gefüllten Vorlagen gelangte. Fast ohne jeden Rest wurde das Chlor bereits in der ersten Glockenwaschflasche zurückgehalten und konnte dort gewogen werden; der Kaliapparat diente nur zur Kontrolle. Um das Goldchlorid in das Schlangenrohr einzuführen, bediente man sich des Trichterrohres a (Nebenfig. 1). Die Menge des überführten Goldes ermittelte man durch Analyse des Inhaltes vom Rohr b . Bei normalem Verlauf blieb der enge Zwischenraum zwischen dem Einsatz-

¹⁾ Noch besser bewährte sich bei späteren Dampfdruckmessungen in diesem Laboratorium eine Anordnung, bei der der Mantelschliff am Rohr b , der Konusschliff am Rohr c saß, weil die Schliffstelle dann mit Quecksilber gedichtet werden konnte.

rohr *b* und dem aufsteigenden Ende des Schlangenrohres goldfrei; nur bei den Versuchen 1, 3 und 7 der Tab. 5 war dort ein Anflug von Goldchlorid wahrnehmbar, der vermutlich dorthin gelangt war, weil der Schliff *S* nicht vollkommen dicht geschlossen hatte. Da aber das entsprechende Chlor sich auch der Bestimmung entzogen haben mußte, wurde diese Goldmenge nicht in Rechnung gesetzt. Daß bei der benutzten Strömungsgeschwindigkeit vollkommene Sättigung des Chlorstromes an Goldchloriddampf erreicht wurde, beweisen die Versuche 1, 2 und 4 der Tab. 5, die, bei sehr verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten angestellt, innerhalb der Meßfehler zum gleichen Resultate führten. Auch fügt sich ein Probeversuch mit Quecksilberchlorid (II der Tabelle) den bisherigen Erfahrungen gut ein.

Tabelle 5.

Dampfdrucke von HgCl_2 und Au_2Cl_6 nach dem Überföhrungsverfahren.

Nr.	$t^\circ \text{C}$	P	g Cl_2 durchgesetzt	g Cl_2 pro Std.	Analyse der überföhrten Metallmenge	Dampfdruck in mm Hg
II	216	766	2,412	1,6	g HgS 0,5311	p_{HgCl_2} 48,2 ¹⁾
					g Au	$p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$
6	200	755	5,328	1,7	0,0091	0,23 }
7	200	756	8,951	1,6	0,0153	0,23 }
5	220	765	7,831	1,6	0,0443	0,78
1	232	770	2,017	0,9	0,0194	1,33 }
2	232	777	4,371	2,2	0,0430	1,37 }
4	232	772	9,076	1,6	0,0872	1,33 }
3	245	776	2,280	1,5	0,0461	2,82

Die Zuordnung von $\log p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6} : 1/T$ ergibt eine Gerade, aus deren Neigung sich eine Wärmetönung von 26 Cal. berechnen läßt, die sich auf Grund ihrer Ableitung nach VAN'T HOFF auf die Bildung eines Mols gasförmigen Goldchlorids, also von 22,4 Litern, bezieht. Dieser Wert ist, sofern in der Gasphase kein Dissoziationsgleichgewicht vorliegt, unabhängig von irgendwelcher Annahme über den Molekularzustand vergasten Goldchlorids und bedeutet somit nicht ganz dasselbe wie eine „Sublimationswärme“, wenn man diese, wie üblich, auf eine bestimmte Masse, etwa eine molekulare Menge eines festen Stoffes bezieht. Wie man sieht, sind die Goldchloridpartialdrucke viel geringer, als es nach KIRKE ROSE oder PETIT schien;

¹⁾ Nach JOHNSON und STELZNER und NIEDERSCHULTE (vgl. L. B. R.) interpoliert: 48 mm.

der Dissoziationsdruck von Goldchlorid würde beispielsweise bei 234° durch Subtraktion des Goldchlorid-Dampfdruckes nur um $0,4\%$ korrigiert werden.

Aber es blieb zu erklären, wodurch bei PETIT die zu hohen Werte vorgetäuscht worden sind. Nach PETIT brachte man 0,3 g Goldchlorid in den unteren Teil eines Gefäßes von etwa 10 cm^3 Inhalt, wie es Fig. 2 zeigt, füllte es mit Chlor,

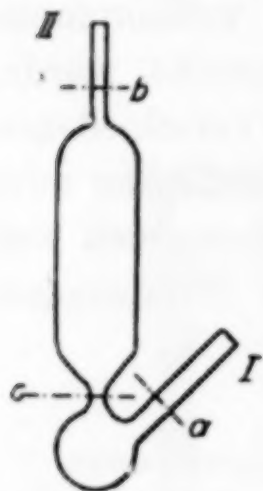


Fig. 2.

schmolz bei *a* und *b* zu und erhitzte es 8–10 Stunden auf 240° . Nach dem Erkalten wurde das Gerät bei *c* auseinander geschnitten und der Partialdruck des Goldchloriddampfes aus der mikrochemisch bestimmten Menge des im oberen Teile des Gefäßes verdichteten Goldchlorides und dem Inhalte dieses Teiles berechnet. Man fand ebenfalls zu hohe Werte. Die Erklärung geben die Versuche aus Tab. 6. Man bediente sich zu diesen eines ähnlichen Gerätes, das aber wagerecht in einem kupfernen Heizblock so gelagert war, daß das eingebrachte feste Goldchlorid sicher etwas kälter blieb, als der Teil, in dem der Goldchloriddampf gemessen werden sollte; so wurde ein Sublimationsgefälle sicher vermieden. Versuche 7 und 8 zeigen den gleichen Dampfdruck von 12 mm; die Werte sind also unabhängig von der Versuchszeit. Aber sie sind nicht unabhängig von der Oberfläche und Art des Gefäßes. Der Übertritt von Goldchlorid in das Goldchloriddampf-Sammelgefäß wird durch eine Reaktion des Goldchloriddampfes mit der Glaswand

Tabelle 6.

Dampfdrucke von HgCl_2 und Au_2Cl_6 nach dem Verfahren von PETIT.

Nr.	Nach- trock- nung	$t^{\circ} \text{C}$	Versuchs- dauer in Stdn.	Oberfläche des Gerätes in cm^2	Dampf- druck in mm Hg	Dampfdruck in mm Hg nach der Überführungs- methode
11	ohne	166	5	25 Glas	p_{HgCl_2} 4,0	p_{HgCl_2} 5,0 ¹⁾
3	ohne	241	5	25 Glas	$p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$ 15	$p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$ 2,4
4	ohne	241	5	95 „	66	2,4
5		241	5	175 „	30	2,4
7	1½ Std. bei 130° bis 150°	241	2,5	25 „	12	2,4
8		241	10	25 „	12	2,4
9		241	5	25 Quarz	3,8	2,4
10		230	5	25 „	1,75	1,3

befördert und dadurch ein zu hoher Goldchloriddampfdruck vorgetäuscht. Das wird durch folgendes bewiesen: 1. In Nr. 4 war das Goldchloriddampf-Sammelgefäß mit Glasstäben von einer bekannten, großen Oberfläche gefüllt; der scheinbare Goldchloriddampfdruck wird dadurch gegen Nr. 3 mehr als vervierfacht. 2. Nahezu

¹⁾ Interpoliert wie Tab. 5.

eine Verdreifachung fand noch statt, als bei Versuch 5 die Glasoberfläche zwar weiter vergrößert, aber das Gerät vorher ganz besonders sorgfältig nachgetrocknet worden war. Es wirkt also eine nicht absolut trockene Glasoberfläche besonders stark. 3. Verwendete man statt Glas ein sorgfältig getrocknetes Quarzgerät, so blieb die Oberflächenreaktion aus und man erhielt nun Drucke, die den in Überführungsversuchen erhaltenen so nahe kommen, wie man bei der sonstigen Unvollkommenheit der Methode nur erwarten kann. 4. Wie eine mikroskopische Betrachtung der in einem gläsernen Goldchloriddampf-Sammelgefäß niedergeschlagenen Goldsalze zeigte, handelte es sich nur zum geringen Teile um Goldchlorid, das in rotbraunen Kristallen erscheint; der weitaus größere Teil bestand aus gelben Nadeln (NaAuCl_4 ?). Im Quarzgefäß traten fast nur die rotbraunen Goldchloridkriställchen auf. Goldchlorid reagiert also unter der Mitwirkung von Feuchtigkeitsspuren mit Glas schon bei mäßig hohen Temperaturen, ähnlich, wie das nach unseren Erfahrungen bei sehr vielen Chloriden bei höheren Temperaturen der Fall ist.¹⁾ Mit Quecksilberchlorid bekamen wir (vgl. Nr. 11 der Tab. 6) nach PETIT einen mit dem Literaturwerte leidlich stimmenden Druck auch in einem Glasgeräte.

4. Thermodynamische Auswertung der Dissoziationsmessungen. Nach den für die Chlor- und Bromverbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes vorliegenden Messungen sind in Fig. 3

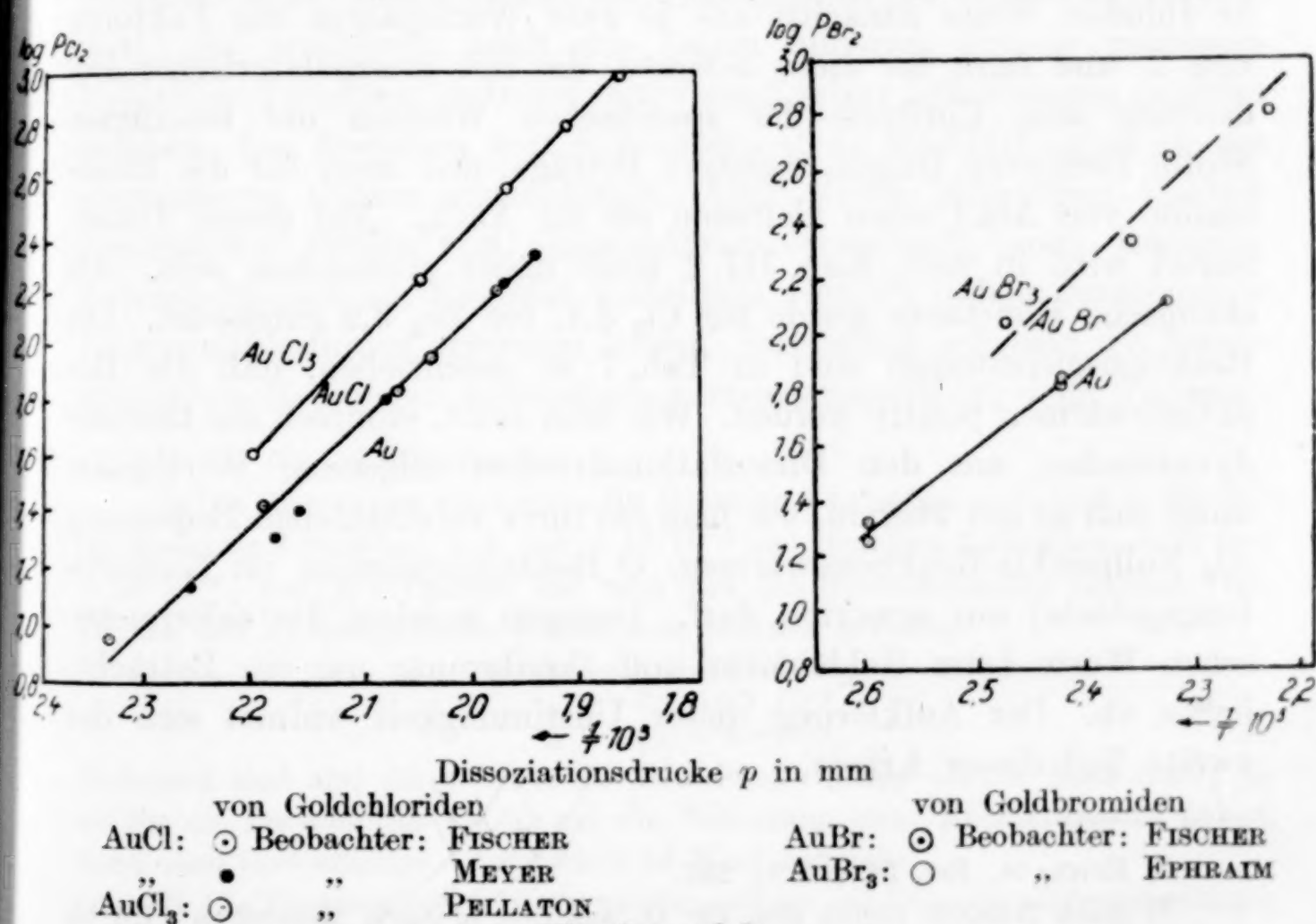


Fig. 3a und b.

die bei der Zuordnung von $\log p_{\text{Halg.}} : 1/T$ sich ergebenden Geraden gezogen. Bei AuCl weichen die Messungen von F. MEYER²⁾ nur im

¹⁾ Vgl. u. a. W. BILTZ und W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 294.

²⁾ F. MEYER, Compt. rend. 133 (1901), 817.

mittleren Temperaturgebiete von den hiesigen ab. EPHRAIM¹⁾ hat in einem höheren Temperaturgebiete gemessen; seine Zahlen lassen sich mit den Zahlen von F. MEYER und den hiesigen schlecht vereinigen²⁾ und sollen daher unberücksichtigt bleiben. Für AuCl_3 sind die, nicht um die Dampfdrucke verringerten, von PELLATON angegebenen Originalwerte benutzt³⁾; die Korrektur würde in der Zeichnung nicht zum Ausdruck kommen. AuBr ist nur von W. FISCHER gemessen worden; die Beobachtungen ordnen sich leidlich einer Geraden zu. Die Dissoziation von AuBr_3 ist nur einmal von EPHRAIM untersucht worden; die Werte liegen zu unregelmäßig, als daß man der näherungsweise durch sie gegebenen Geraden große Bedeutung beilegen dürfte.

Zur Berechnung nach VAN'T HOFF benutzte man die Neigung der Geraden, zur Auswertung nach NERNST berechnete man nach der Gleichung:

$$\log p_{\text{Cl}_2} = -\frac{Q_0}{4,57 \cdot T} + 1,75 \log T + a T + 3,1$$

in üblicher Weise zunächst aus je zwei Wertepaaren die Faktoren von T und fand für diese a -Werte, die mit interpolatorischer Bedeutung dem Einflusse der spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe Rechnung tragen, negative Beträge, und zwar für die Dissoziation von AuCl einen kleineren als für AuCl_2 . Auf diesen Unterschied wird in dem Kap. III, 2 noch näher einzugehen sein. Als chemische Konstante wurde für Cl_2 3,1, für Br_2 3,2 eingesetzt. Die Reaktionsgleichungen sind in Tab. 7 so geschrieben, daß die Reaktionswärmen positiv werden. Wie man sieht, stimmen die thermodynamischen aus den Dissoziationsdrucken folgenden Wertepaare unter sich so gut überein, wie man bei ihrer verschiedenen Bedeutung (Q_0 Nullpunkts-Reaktionswärmen, Q Reaktionswärmen im Beobachtungsgebiete) nur erwarten darf. Dagegen weichen die calorimetrischen Werte beim Goldchlorür und Goldbromür um ein Beträchtliches ab. Der Aufklärung dieser Unstimmigkeit widmet sich der zweite Teil dieser Arbeit.

¹⁾ EPHRAIM, Ber. 52 (1919), 252.

²⁾ Nach NERNST ergibt sich für Q_0 aus den hiesigen Messungen 17,0 bis 17,1 Cal., nach MEYER hiermit in guter Übereinstimmung 17,1 bis 17,4 Cal., während sich nach EPHRAIM 15,2 bis 15,3 Cal. berechnen würden.

³⁾ Die für $p_{\text{Cl}_2} = 1$ Atm. zwischen ihnen interpolierte Dissoziationstemperatur t beträgt 254°; von diesem Wert wird in der folgenden Abhandlung oft Gebrauch gemacht werden.

Tabelle 7.

Vergleich thermodynamisch berechneter und von THOMSEN calorimetrisch gefundener Reaktionswärmen in Cal.

Reaktion	Q ber. nach VAN'T HOFF	Q ₀ ber. nach NERNST	Mittlere a-Werte ²⁾ d. Rechn. nach NERNST	Gefunden von THOMSEN ¹⁾
1. 2 Au + Cl ₂ = 2 AuCl fest gasf. fest	16,5	17,0—17,1	− 22 · 10 ^{−4}	11,6
2. AuCl + Cl ₂ = AuCl ₃ fest gasf. fest	18,7	17,9—18,1	− 8 · 10 ^{−4}	17,0
3. 2 Au + Br ₂ = 2 AuBr fest gasf. fest	13,7	14,4	− 28 · 10 ^{−4}	7,2 ³⁾
4. AuBr + Br ₂ = 2 AuBr ₃ fest gasf. fest	(17 ± 2) ⁴⁾	—	—	16,4 ³⁾

Kapitel II.
Calorimetrische Messungen.

Der Widerspruch zwischen den tensimetrischen und den calorimetrischen Ergebnissen der Tab. 7 machte eine Nachprüfung der THOMSEN'schen Messungen an den Halogeniden des Goldes wünschenswert; sie erschienen auch aus einem anderen Grunde revisionsbedürftig: THOMSEN hatte sich auf Grund seiner Erfahrungen genötigt gesehen, das Bestehen von mindestens drei Modifikationen des elementaren Goldes anzunehmen. Aber weder Messungen elektromotorischer Kräfte von Umwandlungselementen⁵⁾, noch Röntgenuntersuchungen an kolloidal verteiltem Golde⁶⁾ haben verschiedene Goldmodifikationen erkennen lassen. Schließlich schienen die THOMSEN'schen Messungen methodisch verbesserungsfähig; denn THOMSEN

¹⁾ Auf 0,1 Cal. abgerundet.

²⁾ Die Einzelwerte schwanken für Reaktion 1 zwischen − 11 und − 30 · 10^{−4} für Reaktion 2 zwischen − 4 und − 13 · 10^{−4} und Reaktion 3 zwischen − 26 und − 30 · 10^{−4}; aus p/T-Paaren, die man auf den logarithmischen Geraden (vgl. Fig. 3a und b) interpolierte, erhielt man folgende a-Werte:

Reaktion 1: − 18 · 10^{−4},
„ 2: − 7 · 10^{−4},
„ 3: − 27 · 10^{−4}.

Sicherlich sind also die a-Werte für Reaktion 1 kleiner als für Reaktion 2; da sie für die Berechnung von Q₀ nur die Bedeutung einer Korrekturgröße haben, kann man ihre sonstige Unsicherheit in Kauf nehmen.

³⁾ Die THOMSEN'schen Werte wurden mit der aus Dampfdruckbestimmungen folgenden Verdampfungswärme des Broms, 3,7 Cal./g-Atom, auf die Reaktionen mit gasförmigem Brom umgerechnet, weil sie sonst nicht mit den tensimetrischen Daten vergleichbar gewesen wären.

⁴⁾ Nach den Angaben von EPHRAIM, näherungsweise (vgl. Fig. 3).

⁵⁾ E. COHEN, Z. Elektrochem. 12 (1906), 589.

⁶⁾ P. SCHERRER in ZSIGMONDY's Kolloidchemie, 3. Aufl. 1920.

war, um mit einem Wassercalorimeter zum Ziele zu kommen, auf schnell verlaufende Reaktionen angewiesen, hatte daher zur Ermittlung der Bildungswärmen der Goldhalogenide auf einem recht verwickelten Umwege eine große Zahl verschiedener Sonderbestimmungen vereinigen und die entsprechend zahlreichen Fehlermöglichkeiten in Kauf nehmen müssen und hatte zudem mehrfach zur calorimetrischen Reduktion von Goldhalogeniden die Fällung mit schwefliger Säure benutzt. Gerade dieses Verfahren ist aber, wie NERNST bei Quecksilberhalogeniden¹⁾ gezeigt hat, calorimetrisch nicht immer unbedenklich.

Wir benutzten, wie in der hier vorangehenden Arbeit, als Lösungsmittel eine salzsaure Lösung von Jod/Jodtrichlorid.²⁾ 100 g JCl_3 , aus Jod mit zunächst überschüssigem Chlor bei der Temperatur des Kohlensäureschnees bereitet, und 15 g Jod³⁾ wurden in 100 g Salzsäure gelöst, die 20,7 g HCl enthielt. Dieses Lösungsmittel vermag ohne Gasentwicklung hinreichende Mengen sowohl von metallischem Gold wie von Goldhalogeniden bei 0° im Laufe von höchstens 2 Stunden aufzunehmen, sodaß man im Eis-calorimeter die Wärmeentwicklung messen konnte. Zur Ermittlung der Bildungswärmen der Halogenide war dann nur noch als dritte, in die endgültige Rechnung eingehende Größe die Lösungswärme des Halogens in entsprechend goldhaltigem J/JCl_3 nötig; man erhielt so den Vergleich der Goldarten unmittelbar und die Bildungswärmen der Halogenide auf einem nur von drei Messungen abhängigen Wege. Von etwaigen Einflüssen der Verdünnung wurden die Versuche unabhängig, wenn man dafür sorgte, daß die Bestandteile und die Verbindungen in gleichen Konzentrationen gelöst wurden.

Das BUNSEN'sche Eis-calorimeter ist auf Vorschlag von W. BILTZ in diesem Laboratorium seit mehreren Jahren zur Messung von Reaktionen im Gebrauch, die mit kleiner Wärmeentwicklung oder mit geringer Geschwindigkeit verlaufen, oder bei denen man auf geringe Substanzmengen angewiesen ist.⁴⁾ Die meisten Er-

¹⁾ W. NERNST, Z. phys. Chem. **2** (1888), 26.

²⁾ Vgl. über die analytische Brauchbarkeit dieser Lösung bei E. BIRK, Z. angew. Chem. **41** (1928), 751.

³⁾ Durch den Zusatz freien Jods, also die Bildung von Jodmonochlorid, wird das Lösevermögen der Mischung für Chlorgas verbessert.

⁴⁾ W. BILTZ und C. MESSERKNECHT, Thalliumamalgame, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 23; W. KLEMM und M. BRÄUTIGAM, Indiumchloride, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 225; W. KLEMM, Ammoniakate der Indiumhalogenide, l. c. **163** (1927), 240; W. BILTZ und C. FENDIUS, Uranchloride, Z. anorg. u. allg. Chem. **176** (1928), 49; W. KLEMM und E. TANKE, Aluminiumhalogenid-Ammoniakate, unveröffentlicht.

fahrungen an diesem Gerät hat dabei W. KLEMM mit seinen Mitarbeitern gesammelt und diese zum Teil bereits mitgeteilt; eine Reihe weiterer Angaben, die von W. KLEMM, W. FISCHER und C. FENDIUS gesammelt sind, sollen hier folgen. Von großem Nutzen waren uns auch die Erfahrungen von P. OBERHOFFER.¹⁾

1. Einrichtung des Gerätes. Zum besseren Wärmeschutze ist auch das Steigrohr des Calorimetergefäßes mit einem Vakuummantel zu umgeben (vgl. Fig. 4). Das Calorimeter steht in einem Filtrierstutzen von etwa 170 mm Weite, der mit Eis aus destilliertem Wasser gefüllt ist; der Stutzen steht in einem Zinkkasten mit einem Hohldeckel zur Aufnahme gewöhnlichen Eises und das Ganze in einem Eisschrank. Allmähliches Verschmutzen des Eises im Stutzen gibt eine zu tiefe Außentemperatur (Auswechseln des Schmelzwassers!); in den Sommermonaten, bei höherer Eisschranktemperatur, kam gelegentlich eine Korrektur der Temperatur des Stutzeninhaltes durch etwas Salz im entgegengesetzten Sinne in Frage. Lästig ist, wenn das Eis im Stutzen durch Rekristallisation zu einer einzigen Masse zusammenbackt, weil man dann das Calorimeter zur Besichtigung nicht mehr herausheben kann; dann hilft nur ein, freilich das Wärmegleichgewicht der Anordnung empfindlich störendes Auftauen dieses Eises. Das Zusammenbacken trat besonders leicht ein, wenn der Stutzen enger war, als angegeben.

Der birnenförmige Eismantel, der im Innern des Calorimeters das Reaktionsrohr umgeben soll, wird nach 24stündigem Wärmeausgleich im Eisschranke dadurch erzeugt, daß man zunächst nur $\frac{1}{2}$ cm³ Alkohol auf dem Boden des Reaktionsrohres mit Kohensäureschnee kühlt, bis die Eisausscheidung beginnt, und dann erst durch weitere Zugabe von Kältemittel den Eismantel auch nach oben wachsen läßt. Die Eisschicht um den Boden ist etwa 10–15 mm stark; sie soll nie dünner als 3 mm werden; die Eisbirne soll oben etwa 20 mm über den Flüssigkeitsspiegel des Reaktionsgemisches reichen und zwischen Eisbirne und Reaktionsrohr soll sich niemals eine Wasserschicht stärker als 3 mm ansammeln. Man überzeugt sich gelegentlich von der Brauchbarkeit des Eismantels durch Herausheben des Calorimeters etwa am Abend, damit über Nacht wieder das Wärmegleichgewicht erreicht wird. Für die Erzeugung des Eismantels gilt als Anhalt, daß er etwa 50 cm³ einnimmt, entsprechend einer dabei herausgedrückten Menge von 60 g Quecksilber.

Die Saugspitze wird in der von OBERHOFFER empfohlenen Form durch Abschleifen des in Fig. 5 abgebildeten, tropfenartig erweiterten Glasrohres auf einem glatten Stein erzeugt. Die Stirnfläche der Spitze hat einen Durchmesser von etwa 4–5 mm, das Saugloch einen solchen von 0,5 bis 0,8 mm. Zur Erleichterung des gleichmäßigen Abreißens des Quecksilberfadens aus der vorgelegten Quecksilbermasse und zur Kontrolle des wieder eingetretenen Kontaktes war von C. DIETERICI²⁾ empfohlen, einen Induktionsstrom an die betreffenden Quecksilberteile anzulegen. Die Beurteilungen dieses Kunstgriffes fallen verschieden aus. Eine Verschmutzung der Quecksilberoberfläche trat jedenfalls nie ein, wenn man einen hinreichend schwachen Funken (4 Volt-Induktorium) ver-

¹⁾ P. OBERHOFFER, Dissertation. Aachen 1907.

²⁾ C. DIETERICI, Ann. d. Phys. [4] 16 (1905), 593.

wendete; man konnte dabei das Schließen des Quecksilberkontaktes an einer Veränderung des Summertones gut bemerken. Aber man kommt bei peinlichster Sauberkeit des Glases und Quecksilbers auch ohne das Hilfsmittel aus, wenn man das Abreißen und Schließen des Fadens durch Klopfen unterstützt.

Bei Verwendung von Flüssigkeiten mit großer Verdünnungswärme stört sehr, besonders bei feuchter, warmer Luft in den Sommermonaten, die Verdichtung von Feuchtigkeit an dem oberen Teile des Reaktionsrohres; wenn dort kondensierte Wassertropfen in den Reaktionsraum herunterrinnen, entstehen große und unkontrollierbare Fehler. Man kann sich natürlich dagegen einigermaßen schützen, wenn man das Reaktionsgefäß oben verschlossen hält und nur zum Rühren öffnet. Besser ist es, einen Aufsatz mit Gegengasstrom nach BECKMANN zu verwenden, ähnlich wie er beim Arbeiten mit hygroskopischen Lösungsmitteln in der Kryoskopie üblich ist. In diesen Aufsatz tritt seitlich getrocknete Kohlensäure ein und oben an dem Rührergestänge vorbei strömt sie wieder heraus. Die Warnung PRECHT's vor

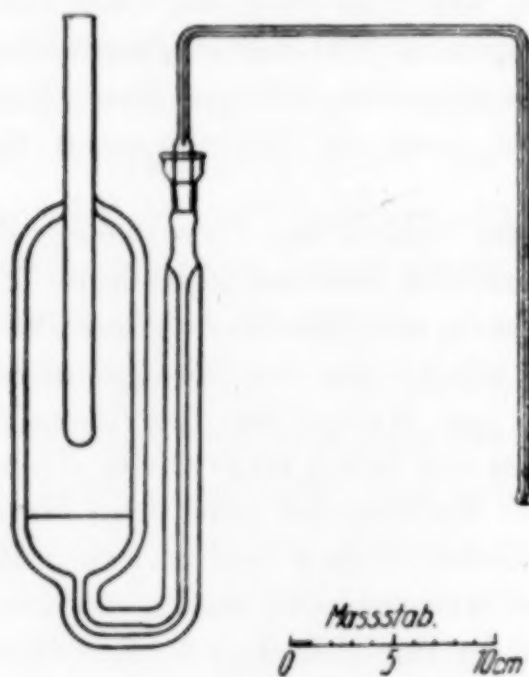
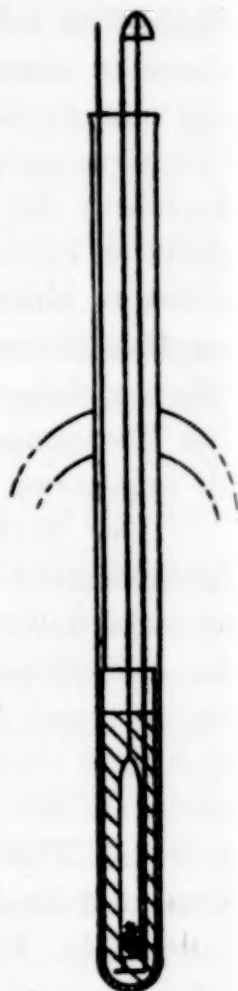


Fig. 4.

Fig. 5.
 $\frac{1}{2}$ nat. Gr.Fig. 6.
 $\frac{1}{3}$ nat. Gr.

zu weiten Reaktionsrohren¹⁾ erwies sich auch hier als sehr berechtigt. Bei einem Calorimeterexemplar, dessen Reaktionsrohr oben 16 mm weit war, machte sich der Wärmeaustausch nach oben schon störend bemerkbar; besser bewährte sich ein Reaktionsrohr von nur 13–14 mm Weite. Da man aber damit an Reaktionsraum verliert, wird es vielleicht in manchen Fällen am besten sein, Reaktionsrohre zu verwenden, die oben eng und unten weit, vielleicht sogar kugelig sind.

2. Handhabung der Substanz. Die Proben kommen in allseitig dünnwandige Glaszylinder von etwa 45 mm Länge und 5 mm Weite mit flachem Boden, die oben zugeschmolzen und an einen Glasstab angesetzt werden (vgl. Fig. 6). Auch nicht allzu zerfließliche Stoffe, wie AuCl_3 , lassen sich so bei schnellem Arbeiten ungefährdet einschmelzen. Sind die Stoffe schwer löslich (Aurohalogenide), so bringt man sie zusammen mit einem Glaswollebäuschchen in die

¹⁾ PRECHT, Ann. d. Phys. [4] 21 (1906), 596.

Einschmelzröhren und verteilt sie durch Schütteln auf der Glaswolle. Der Glasstab trägt oben eine kleine Haube, die auf das Ende des in Fig. 6 rechts skizzierten Dornenträgers aufgesetzt wird. Der Dornenträger ist ein dünner Glasstab, an dem unten ein kleiner Glasteller mit einem Glasdorn sitzt. Man richtet die Maße so ein, daß der Boden des Substanzzylinders einige Millimeter vom Dorn entfernt ist und nicht zur Unzeit zerstoßen werden kann. Der Teller des Dornenträgers dient zugleich als Rührerblatt. Da sich schwer lösliche Substanzen bisweilen unter dem Rührerblatte der Einwirkung von Lösungsmitteln entzogen, wird empfohlen, das Rührerblatt mit drei Sieb-Löchern zu versehen. Man kann bei nicht hygroskopischen Lösungsmitteln auch Substanzgefäße verwenden, bei denen nur der Boden dünnwandig ist; die Substanz wird ebenfalls auf Glaswolle verteilt; solche Gefäße tragen statt des Glasstabes eine bis über den Rand des Reaktionsrohres reichende Capillare, die, wenn die Reaktion durch Zerstoßen des Bodens eingeleitet ist, abgebrochen wird, damit die Flüssigkeit voll in das Substanzgefäß eintreten kann; entwickelt sich bei der Reaktion Gas (Auflösen von Metallen in Säure), so wartet man mit dem Abbrechen der Capillare, bis die Hauptreaktion vorbei ist. Die zuerst beschriebenen Substanzgefäße müssen vollständig zertrümmert werden, weil sich sonst Substanz dem Lösungsmittel entziehen kann. Regulinisches Gold wurde als Blech in einen oben offenen Substanzzylinder eingehängt; zur Einleitung der Reaktion wurde dessen Boden zerstoßen und zur Beendigung das Goldblech herausgezogen und zurückgewogen.

Das Rühren geschieht von Hand, indem man in gleichen Zeitabständen (etwa alle 5 oder 10 Minuten) das Rührerblatt einmal um den jedesmal gleichen Betrag hebt; bei schwer löslichen Substanzen wird man in gleichen Zeitabständen mehrere Male rühren müssen; innerhalb derselben Versuchsreihe muß aber vollständig gleichmäßig verfahren werden und wenn die Rührwärme nicht völlig zu vernachlässigen ist, muß auch in der Vor- und Nachperiode ebenso gerührt werden.

Oft ist es nötig, das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Messung zu analysieren. Man läßt die Reaktion dann nicht im eigentlichen Reaktionsrohre, sondern in einem Einsatzbecher (vgl. Fig. 6) verlaufen; der Einsatzbecher soll möglichst niedrig sein, also vom Reaktionsgemisch fast völlig gefüllt werden; er trägt angeschmolzen einen Glasstab, an dem er herausgehoben werden kann. Zum besseren Wärmeausgleich wird der Spalt zwischen Reaktionsrohr und Einsatzbecher mit Lösungsmittel gefüllt. Reicht der Einsatzbecher zu hoch hinauf, etwa bis zur Öffnung des Reaktionsrohres, so wird dadurch der schädliche Wärmeaustausch nach oben begünstigt. Arbeitet man, wie das W. FISCHER tat, ohne Einsatzbecher, so muß das Volumen des Reaktionsgemisches bekannt sein, damit man ihm zur Analyse einen aliquoten Teil entnehmen kann.

3. Fehlergrenzen. Zur Umrechnung von Milligrammen Quecksilber in Calorien bediente man sich des abgerundeten DIETERICI-GRIFFITHS'schen Faktors: 1 cal. = 15,49 mg Hg. Die Wägungen zur Gangbestimmung wurden etwa alle 20 Minuten vorgenommen und auf gleiche Zeitabschnitte (10 Minuten) umgerechnet. Der Gang in der Vor- und Nachperiode wurde als konstant betrachtet, wenn die innerhalb 10 Minuten eingesaugten bzw. ausgetretenen Quecksilbermengen um nicht mehr als $\pm 0,4$ mg verschieden waren. Die Übereinstimmung der vergleichbaren Einzelbestimmungen hängt, abgesehen von Substanzfehlern, von der Sicherheit der Gangkorrektur und somit auch von der Reaktionszeit ab. Am

weitesten ist die Genauigkeit wohl bei den vor 22 Jahren am Radium ausgeführten Messungen PRECHT's getrieben, wo die Einzelwerte nur um 4 mg Hg schwankten; hier schwankten sie bei sehr langsamen Lösungsvorgängen bis 15 mg Hg, in seltenen Fällen darüber; bei OBERHOFFER innerhalb etwa 20 mg Hg. Die durch Häufung der Messungen gesteigerte Genauigkeit des Endergebnisses kann bei den Messungen von W. FISCHER auf $\pm 0,1$ bis $0,3$ Cal./Mol angegeben werden. Ungünstig wirkte hier beim Golde die geringe Reaktionsgeschwindigkeit; man mußte verhältnismäßig oft rühren und durfte nur wenig Substanz, etwa 1 Millimol, nehmen.

Lösungswärme von Gold verschiedener Herstellungsart in Jod/Jodtrichlorid. Aus einem Goldbleche mit einem Feingehalte von 99,98% wurden folgende Goldpräparate hergestellt:

Au 1. Eine Lösung von 14 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 7 Liter Wasser wurde mit einer starken Lösung von 20 g Oxalsäure versetzt. Da nach einigen Tagen noch ein großer Teil des Goldes suspendiert war, wurde die Fällung durch Zusatz von 100 cm³ 4%iger Salzsäure vervollständigt. Das abfiltrierte und mit heißem Wasser gewaschene Goldpräparat besaß, nachdem es im Vakuum über P_2O_5 bei 50° Gewichtskonstanz erreicht hatte, noch einen Wassergehalt von 0,2%; es sah matt bräunlich aus und war jedenfalls sehr fein verteilt.

Au 2. Gold wurde, wie soeben, aber aus 5mal größerer Konzentration gefällt und durch Glühen bei dunkler Rotglut völlig entwässert. Das Präparat war goldglänzend und jedenfalls dichter als Au 1.

Au Th., „Gold nach THOMSEN“. Nach THOMSEN entsteht die energieärmste Sorte von Gold beim Fällern von Goldchloridlösung mit schwefliger Säure. Man stellte in zwei Parallelversuchen dieses Gold (Au Th. 1 und Au Th. 2) genau so, wie THOMSEN im Calorimeter verfahren war, präparativ durch Fällern je einer Lösung von 10 g AuCl_3 in 1 Liter H_2O mit $\frac{1}{5}$ molar SO_2 -Lösung her, wusch 40—60mal mit heißem Wasser unter Dekantieren und bewahrte das Präparat unter Wasser auf. Die Muster zeigten keinen Goldglanz und waren heller als Au 1.

Au regulinisch. Als solches wurde ein Stück Blech vom Ausgangsmaterial benutzt.

Wie im vorhergehenden Absatze geschildert, wurden je etwa 0,2 g der Präparate in 10 cm³ J/JCl₃-Lösung gelöst. Oft wurden zur Kontrolle vollständiger Lösung die zum Schlusse verbleibenden Endlösungen analysiert, indem man das J/JCl₃ mit SO_2 reduzierte und das Gold mit Oxalsäure fällte; diese Art der Goldbestimmung ist genau, aber langwierig, weil man die Lösung zur völligen Fällung

und Klärung zwei Tage sich selbst überlassen muß. Der Unterschied der Endanalysen gegenüber den Einwagen überschritt weder hier noch bei den folgenden Versuchen mit Goldhalogeniden jemals die calorimetrische Meßgenauigkeit.

In Tab. 8 sind unter den Versuchszahlen ihre arithmetischen Mittel nebst ihren mittleren Fehlern, letztere stets auf volle Zehntel

Tabelle 8.

Lösungswärmen von Gold in je 10 cm³ J/JCl₃-Lösung.

Vers.- Nr.	Einwage Präparat g		Dauer der Hauptper. in Min.	Eingesaugt Hg in mg	Lösungs- wärme in Cal./g-Atom
16	Au 2	0,1074	83	155,6	18,4
27	„	0,0986	90	143,6	18,5
19	„	0,2903	82	416,3	18,3
12	„	0,1962	94	285,5	18,5
18	„	0,2023	80	289,9	18,2
35	„	0,1953	107	284,0	18,5
44	„	0,1944	60	281,3	18,4
					18,4 ± 0,1
7	Au 1 ¹⁾	0,1975	174	287,7	18,5
34	„	0,1946	163	284,4	18,6
					18,5 ₅
21	Au reg.	0,2175	173	320,5	18,8
43	„ „	0,1742	135	251,8	18,4
49	„ „	0,1715	125	258,4	19,2
53	„ „	0,1566	120	221,7	18,0
56	„ „	0,2140	140	310,7	18,5
					18,6 ± 0,2
65	Au Th. 1	0,2513 Au	60	406,5	18,8
		0,1995 H ₂ O			
66	„	0,1557 Au	60	271,8	19,8
		0,1651 H ₂ O			
70	„	0,2346 Au	80	369,4	18,3
		0,1837 H ₂ O			
76	„	0,1845 Au	60	292,4	17,9
		0,1852 H ₂ O			
91	Au Th. 2	0,2001 Au	100	333,4	18,7
		0,2181 H ₂ O			
					18,7 ± 0,4
62 ²⁾	H ₂ O	0,1285	20	23,9	cal./g 12,0
71 ³⁾	„	0,1907	20	32,1	10,9
					11,5

¹⁾ Au 1 löste sich in einer von überschüssigem Jod freien Jodtrichlorid-lösung mit einer Wärmetönung von 19,1 Cal. Das geringe Plus zeigt, daß zufällige kleine Schwankungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels ohne Belang sind.

²⁾ Zusatz zum Lösungsmittel: 0,001 g-Atom Gold.

³⁾ Zusatz zum Lösungsmittel: 0,001 g-Atom Gold + 0,1 g H₂O.

Calorien erhöht, angegeben. Wie man an den Versuchen Nr. 16—19 sieht, ist beim Auflösen des Goldes ein Einfluß der Verdünnung nicht erkennbar; der Einfluß einer Änderung des Lösungsmittels (vgl. Anmerkung 1 zur Tabelle) ist nur gering. Trotzdem hielt man Einwage wie Konzentration des Lösungsmittels bei allen folgenden Versuchen in engen Grenzen. Au 1, Au 2 und Au reg. unterscheiden sich in ihren Lösungswärmen nicht. Im Gesamtmittel $18,5 \pm 0,1$ Cal./g-Atom blieben die ersten Versuche mit wechselnder Konzentration unberücksichtigt. Das THOMSEN'sche Gold kam, um möglichst unverändert zu bleiben, feucht, d. h. mit etwa 50% Wasser, zur Einwage. Um die Lösungswärme dieses Goldes unbeeinflußt von der gleichzeitigen Verdünnung des Lösungsmittels zu bekommen, bestimmte man in den Versuchen Nr. 62 und 71 die Verdünnungswärme von 10 cm³ J/JCl₃-Lösung gesondert und korrigierte die mit dem feuchten Au Th. erhaltenen Werte. Auch diese Werte schließen sich mit $18,7 \pm 0,4$ Cal. dem eben erhaltenen Gesamtmittel an. THOMSEN's „Goldmodifikationen“ unterscheiden sich nach seinen Angaben im Energieinhalte um 3,2—4,7 Cal./g-Atom. Das ist unvereinbar mit dem Befund an den 4 von uns untersuchten Präparaten, die jedenfalls nach Herstellung und in der Verteilungsart sehr verschieden waren; besonders anzumerken ist, daß die gefällten Goldmuster sich energetisch durchaus nicht von dem regulinischen Golde unterscheiden. Für die Annahme verschiedener Goldmodifikationen ergeben sich aus der unmittelbaren Bestimmung der Lösungswärmen verschiedener Präparate keine Anhaltspunkte. Ebenso wenig ist das, wie später S. 110, Anm. 1) zu zeigen ist, bei Zersetzungsversuchen mit einem Goldhalogenid der Fall. Damit war aber ein sicherer Ausgangspunkt für das Folgende gewonnen. Man rechnete mit der mittleren Lösungswärme $18,5 \pm 0,1$ Cal./g-Atom, wobei die Versuche mit AuTh. nicht zur Mittelbildung verwendet sind, weil dort infolge der Wasserkorrektur die Fehlergrenze etwas höher ist.

Lösungswärmen von Halogenen und Goldhalogeniden (Tab. 9). Zur Bestimmung der Lösungswärme von Chlor wurde nach KLEMM und BRÄUTIGAM¹⁾ verfahren. Brom (zur Analyse von KAHLBAUM) und Jod (umsublimiertes und über P₂O₅ im Vakuum getrocknetes Kahlbaum-Präparat) wurden in den üblichen Substanzzylindern eingebracht. Die atomare Lösungswärme von Chlor war,

¹⁾ KLEMM und BRÄUTIGAM, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 228.

Tabelle 9.

Lösungswärmen von Halogenen und Goldhalogeniden in je 10 cm³ J/JCl₃-Lösung.

Vers.- Nr.	Präparat	Einwage g	Dauer der Hauptper. in Min.	Eingesaugt Hg in mg	Lösungs- wärme in Cal./g-Atom
8a ¹⁾	Cl ₂ gasf.	0,0314	57	96,2	7,0
8b ²⁾	" "	0,0633	74	199,2	7,2
9 ²⁾	" "	0,0609	65	187,9	7,0
10a ¹⁾	" "	0,0254	43	81,3	7,3
10b ²⁾	" "	0,0551	62	174,0	7,2
					7,1 ± 0,1 ³⁾
40 ¹⁾	Br flüss.	0,0835	35	- 16,9 ⁴⁾	- 1,0 ₅
42 ⁵⁾	" "	0,1024	110	- 20,8	- 1,0 ₅
54 ¹⁾	" "	0,1057	60	- 21,3	- 1,0 ₄
					- 1,0 ₅ ± 0,1
50 ¹⁾	J fest	0,1322	40	41,1	2,5
51 ¹⁾	J "	0,1364	80	36,9	2,2
55 ¹⁾	J "	0,1404	60	37,5	2,2
					2,3 ± 0,1
					Cal/Mol.
11	AuCl 2	0,2336	114	265,5	17,1
36	" 2	0,2581	90	295,4	17,2
38	" 1	0,1710	80	195,8	17,2
					17,2 ± 0,1
41	AuBr 2	0,3349	80	256,6	13,7
48	" 2	0,2340	100	184,9	14,1
52	" 1	0,3041 ⁶⁾	120	242,2 ⁶⁾	14,3
58	" 1	0,4032 ⁶⁾	60	310,0 ⁶⁾	13,8
75	" 1	0,3443 ⁶⁾	70	264,6 ⁶⁾	13,7
78	" 2	0,3083	70	243,3	14,1
80	" 2	0,2796	70	219,8	14,1
					14,0 ± 0,1
59	AuJ 2	0,3131 ⁶⁾	80	318,9 ⁶⁾	21,3
61	" 2	0,3404 ⁶⁾	60	339,0 ⁶⁾	20,8
60	" 1	0,3523 ⁶⁾	60	354,0 ⁶⁾	21,0
72	" 4	0,3095	60	297,9	20,1
64	" 3	0,2974	80	310,2	21,8
73	" 3	0,3577	120	356,2	20,8
74	" 3	0,3193	60	318,5	20,9
					21,0 ± 0,2

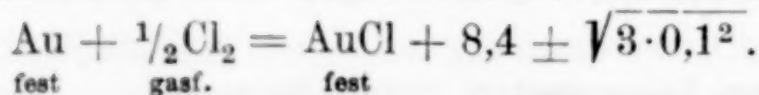
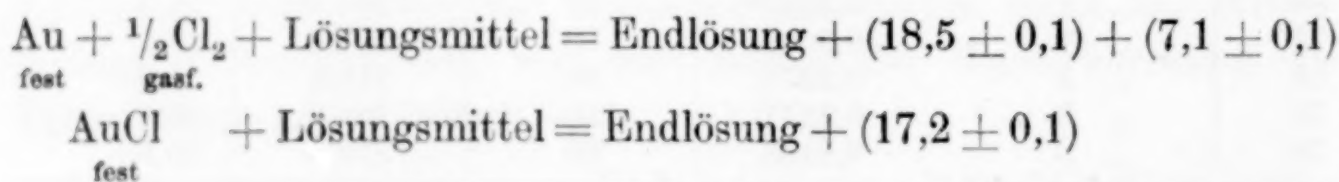
¹⁾ Zusatz zum Lösungsmittel: 0,001 g-Atom Au.²⁾ Zusatz zum Lösungsmittel: 0,001 g-Atom Au + 0,001 g-Atom Cl.³⁾ Die Korrektur für die beim Einleiten direkt überführte Wärme betrug in allen Fällen weniger als 0,04 Cal-g-Atom Cl. In einer uranhaltigen Jodtrichloridlösung hatte C. FENDIUS (vgl. die vorangehende Abhandlung Tab. 7) den Wert 6,8 Cal als Lösungswärme für 1 Cl gefunden.⁴⁾ d. h. herausgedrücktes Quecksilber.⁵⁾ Zusatz zum Lösungsmittel: 0,001 g-Atom Au + 0,001 g-Atom Br.⁶⁾ Korrigiert für Gehalt an freiem Gold. Vgl. S. 83.

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Vers.- Nr.	Einwage		Dauer der Hauptper. in Min.	Eingesaugtes Hg in mg	Lösungs- wärme in Cal./Mol
	Präparat	g			
25	AuCl ₃ 2	0,3894	80	239,9	12,1
31	„ 1	0,2037	70	120,6	11,6
57	„ 1	0,3524	60	200,3	11,1
68	„ 6	0,2823	60	169,1	11,7
69	„ 7	0,2602	60	149,1	11,2
					11,5 ± 0,2
81	AuBr ₃ 5	0,5359 ¹⁾	60	49,1 ¹⁾	2,6
83	„ 5	0,4050 ¹⁾	40	30,5 ¹⁾	2,1
84	„ 7	0,4841 ¹⁾	40	41,7 ¹⁾	2,4
86	„ 7	0,4176 ¹⁾	40	35,9 ¹⁾	2,4
87	„ 6	0,6561 ¹⁾	40	62,2 ¹⁾	2,7
					2,4 ± 0,2

wie man in der Tabelle sieht, unabhängig davon, ob man 1 oder 3 Milligrammatome löste. Brom löste sich sehr viel langsamer, weil es sich schlecht vom Boden des Reaktionsrohres aufwirbeln ließ; auch dort war keine Konzentrations-Abhängigkeit der Lösungswärme zu befürchten oder aus den vorliegenden Versuchen zu erkennen. AuJ löste sich glatter, als die anderen Aurohalogenide, bei denen gelegentlich Versuche wegen Unvollständigkeit der Lösungen ausfielen. Kontrolliert wurde auch hier durch Endanalysen.

Auf zwei verschiedenen Wegen war man somit calorimetrisch zu qualitativ und quantitativ gleichen Endlösungen gelangt: Einmal durch aufeinanderfolgendes Auflösen von Gold und Halogen und zweitens durch Auflösen von Goldhalogen; der erste Weg war in zwei Etappen zurückgelegt, der zweite auf einmal. Durch Gleichsetzen der gleichen Endlösungen ergibt sich beispielsweise für den Fall des Aurochlorids:



Der mittlere Fehler des Resultats ist hier gleich der Quadratwurzel aus der Summe der Fehlerquadrate der Addenden. Folgende Bildungswärmen sind hiermit gegeben.

¹⁾ Korrigiert für Gehalt an AuBr. Vgl. S. 83.

Tabelle 10.

Bildungswärmen bei konstantem Druck und 0° C.

	THOMSEN	Differenz
$\text{Au} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{AuCl} + 8,4 \pm 0,2 \text{ Cal.}$ fest gasf. fest	+ 5,8	- 2,6
$\text{Au} + \text{Br} = \text{AuBr} + 3,4 \pm 0,2 \text{ Cal.}$ fest fl. fest	- 0,1	- 3,5
$\text{Au} + \text{J} = \text{AuJ} - 0,2 \pm 0,3 \text{ Cal.}$ fest fest fest	- 5,5	- 5,3
$\text{Au} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 = \text{AuCl}_3 + 28,3 \pm 0,3 \text{ Cal.}$ fest gasf. fest	+22,8	- 5,5
$\text{Au} + 3\text{Br} = \text{AuBr}_3 + 12,9 \pm 0,3 \text{ Cal.}$ fest fl. fest	+ 8,8	- 4,1
$\text{Au} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ Cal.}$ fest gasf. fl. gasf. fest	+55	—
$\text{Au} + 3\text{Br} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{HBr} = \text{HAuBr}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 48 \text{ Cal.}$ fest fl. fl. gasf. fest	+44	—

Die Abweichungen der Bildungswärmen der Goldhalogenide gegenüber THOMSEN's Werten liegen alle in der gleichen Richtung und sind zum Teil nicht sehr verschieden groß. Festes Goldbromür erweist sich hinsichtlich der Entstehung aus festem Gold und flüssigem Brom als exotherme Verbindung; Goldjodür bildet sich aus festem Jod und Gold unter nur sehr geringer Wärmeabsorption. THOMSEN hat die Bildungswärmen von $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{HAuBr}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aus festem Goldhalogenid, Wasser und Halogenwasserstoff gemessen. Vereinigt man diese Werte mit den hier neu bestimmten Bildungswärmen der festen Halogenide, so findet man die in der Tab. 10 an letzter Stelle gegebenen Werte für die Entstehung der festen Halogenosäuren; sie können nur als Näherungswerte betrachtet werden, weil von THOMSEN bei 18° und hier bei 0° beobachtet und der etwaige Einfluß wechselnder Verdünnung früher nicht immer beachtet wurde.

Durch die Neubestimmungen ist nun der in Tab. 7 auffallende Gegensatz zwischen den tensimetrisch-thermodynamischen und den calorimetrischen Werten der Dissoziations-Gesamtenergien der Goldhalogenide beseitigt, wie Tab. 11 zeigt.

Die Energetik der Goldreaktionen dürfte damit eine zuverlässige Grundlage bekommen haben.

Tabelle 11.

Vergleich der thermodynamisch und calorimetrisch gewonnenen Reaktionswärmen.

Reaktion	Q in Cal. n. VAN'T HOFF berechnet	Q in Cal. calorimetr. gefunden	p mm Halg bei $T = 455^{01)}$
1. $2 \text{ Au}_{\text{fest}} + \text{Cl}_{2\text{gasf.}} = 2 \text{ AuCl}_{\text{fest}}$	16,5	16,8	24
2. $\text{AuCl}_{\text{fest}} + \text{Cl}_{2\text{gasf.}} = \text{AuCl}_{3\text{fest}}$	18,7	19,9	43
3. $2 \text{ Au}_{\text{fest}} + \text{Br}_{2\text{gasf.}} = 2 \text{ AuBr}_{\text{fest}}$	13,7	14,2	330
4. $\text{AuBr}_{\text{fest}} + \text{Br}_{2\text{gasf.}} = \text{AuBr}_{3\text{fest}}$	$(17 \pm 2)^2)$	16,9	$(1050)^2)$

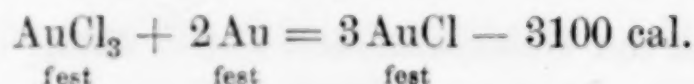
Kapitel III.

Über Affinität und Bildungswärme im System Chlor/Gold.

Die Verbindungen von Gold mit Chlor bieten ein treffendes Beispiel für die Unzulänglichkeit des BERTHELOT'schen Satzes. Wenn die Reaktionswärmen ein Maß für die Verwandtschaft wären, so müßte Q_{AuCl_3} kleiner sein als Q_{AuCl} ; denn Aurichlorid zersetzt sich leichter als Aurochlorid; das zweite wird durch Abbau des ersten erhalten, weil der Chlorpartialdruck über AuCl_3 (vgl. die letzte Spalte der Tab. 11) größer ist als der über AuCl von gleicher Temperatur. In Wirklichkeit ist aber Q_{AuCl_3} größer als Q_{AuCl} , wie übereinstimmend beide Messungsreihen der Tab. 11 lehren.

Das Ursächliche des Versagens des BERTHELOT'schen Satzes kann man an der Hand des dritten Hauptsatzes für unser Beispiel in zweierlei Weise erkennen. Für die erste Ableitung wird Gebrauch gemacht von den Reaktionswärmen bei der Bildung der Goldchloride $+ 16,8$ bzw. $+ 19,9$ Cal. und von der Tatsache, daß im Beobachtungsgebiete die Affinität der Reaktion 1 der Tab. 11 größer ist als die Affinität der Reaktion 2, wie an den zugehörigen Zersetzungsdrucken bei einer Temperatur erkannt wird. Die zweite Ableitung benötigt nicht die Bildungswärmen, sondern nur die Zersetzungsdrucke von AuCl und AuCl_3 bei verschiedenen Temperaturen.

1. Durch Subtraktion der Gleichung (2) von (1) ergibt sich die thermochemische Reaktionsgleichung für das nur feste Stoffe betreffende, also kondensierte System:



¹⁾ Dient als Vergleichsmaß der Affinität (vgl. Fig. 3).

²⁾ Näherungswerte nach EPHRAIM.

Nach dem BERTHELOT'schen Satze beurteilt, schiene dieser Vorgang, als endotherm, unmöglich; tatsächlich vollzieht er sich. Nun ist die Affinität A einer kondensierten Reaktion nach dem NERNST'schen Wärmetheorem von der Reaktionswärme Q bei der Temperatur T nach der Gleichung¹⁾:

$$A = Q - T \sum n \cdot c$$

abhängig, wenn $\sum n \cdot c$ die Summe der spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe ist und angenommen wird, daß sich c linear mit T ändert; dabei sind die spezifischen Wärmen der entstehenden Stoffe negativ, die der verschwindenden positiv zu rechnen. Die Auswertung für unseren Fall gibt:

$$A = -3100 - T(c_{\text{AuCl}_3} + 2c_{\text{Au}} - 3c_{\text{AuCl}}).$$

Da A eine positive Größe ist, folgt, daß der Klammerausdruck negativ ist oder

$$3c_{\text{AuCl}} > c_{\text{AuCl}_3} + 2c_{\text{Au}}.^{2)}$$

Die spezifischen Wärmen der Goldhalogenide folgen also nicht dem NEUMANN-KOPP'schen Additivitätssatze; entweder ist der Wärmeinhalt von Goldchlorür ungewöhnlich groß oder der von Goldchlorid ungewöhnlich klein.

2. Setzt man für die heterogenen Dissoziationen von AuCl und AuCl_3 die NERNST'schen Gleichungen in der Form an, wie es hier für die Dissoziationen von Ammoniakaten und ähnliche Reaktionen³⁾ üblich ist (vgl. S. 92), so bedeuten die a -Werte folgendes:

$$a_{2\text{AuCl}} = \frac{c_{\text{Cl}_2} + 2c_{\text{Au}} - 2c_{\text{AuCl}} - 3,5}{2 \cdot 4,57 \cdot T}; \quad a_{\text{AuCl}_3} = \frac{c_{\text{Cl}_2} + c_{\text{AuCl}} - c_{\text{AuCl}_3} - 3,5}{2 \cdot 4,57 \cdot T}.$$

Nun ist mit der NERNST'schen Formel berechnet nach Tab. 7:

$$a_{2\text{AuCl}} = -22 \cdot 10^{-4} \quad \text{und} \quad a_{\text{AuCl}_3} = -8 \cdot 10^{-4},$$

also

$$a_{\text{AuCl}_3} > a_{2\text{AuCl}};$$

mithin

$$3c_{\text{AuCl}} > 2c_{\text{Au}} + c_{\text{AuCl}_3}^{4)},$$

also dasselbe Ergebnis wie soeben.

¹⁾ Vgl. z. B. dazu F. POLLITZER, NERNST'sches Wärmetheorem 1912, S. 21—22.

²⁾ Eine Ableitung, die über die Abhängigkeit zwischen c und T nichts voraussetzt, zeigt auf grundsätzlich gleichem Wege, daß die integrale spezifische Wärme zwischen 0 und T^0 für 3AuCl größer ist, als die Summe der integralen spezifischen Wärmen zwischen 0 und T^0 für AuCl_3 und 2Au .

³⁾ Vgl. W. BILTZ und G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 109 (1919), 113, 121.

⁴⁾ Für den Betrag der Differenz in dieser Ungleichung liefert eine Überschlagsreihung nach dem Verfahren 1 aus A und Q den Betrag von 12 cal., eine solche nach Verfahren 2 aus den a -Werten 6 cal.

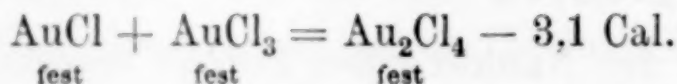
Der ungewöhnliche Unterschied der spezifischen Wärmen fester Goldchloride wirkt sich auf die kleinen Wärmeumsätze bei diesen Stoffen so aus, daß man sie nicht einmal dem Vorzeichen nach als Maß für die chemische Verwandtschaft betrachten darf. Entsprechendes gilt für die Goldbromide. Unter Halogeniden oder Oxyden ist uns kein Fall bekannt, wo der Valenzwechsel des Metalles eine die Affinität der Bildungsreaktion so stark beeinflussende Änderung des Wärmeinhaltes zur Folge hätte.

Aus den Nullpunkts-Reaktionswärmen Q_0 , die mit Hilfe der soeben benutzten α -Werte in Tab. 7 nach NERNST berechnet wurden, würde folgen, daß am Nullpunkte die Bildungsaffinität von Au Halg_3 größer ist, als die von Au Halg , daß also der Verwandtschaftsunterschied sein Vorzeichen wechselt. Da aber die Berechnung von Q_0 Vernachlässigungen enthält, ist dieser Schluß nicht sicher. Nach Fig. 3 konvergieren im Beobachtungsgebiete die $\log p_{\text{Cl}_2} - 1/T$ -Geraden; es wäre also immerhin denkbar, daß sie sich im tieferen Temperaturgebiete schneiden.

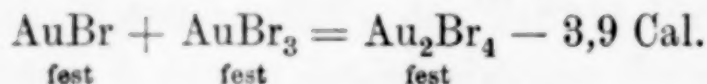
Kapitel IV.

Über die Darstellungsmöglichkeit von Auro-Aurihalogeniden.

Die Akten über die Existenzfrage der Auro-Aurihalogenide sind noch nicht geschlossen. THOMSEN vermochte, wie er berichtet, sie aus Gold und Halogen zu erhalten, KRÜSS nicht.¹⁾ E. PETERSEN²⁾ fand mit Präparaten, die nach THOMSEN dargestellt waren, die Reaktionswärmen:



und



und damit schien vorläufig der Zwist entschieden: Die Stoffe erschienen in bezug auf die festen Teilhaber endotherm, womit sich erklären ließe, daß man sie nur durch eine Art Überrumpelungsverfahren erhielt. So wird denn in der neueren Literatur gelegentlich die Darstellungsmöglichkeit dieser Mischhalogenide als selbstverständlich behandelt. Da nun aber hier die auch bei PETERSEN eingehenden

¹⁾ J. THOMSEN, Journ. pr. Chem. (N. F.) **13** (1876), 367; **37** (1888), 105. G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT, Ber. **20** (1887), 2634; Journ. pr. Chem. (N. F.) **38** (1888), 77.

²⁾ E. PETERSEN, Journ. pr. Chem. (N. F.) **46** (1892), 328.

THOMSEN'schen Messungen der Bildungswärmen von Goldhalogeniden als nicht zutreffend erkannt sind, blieb die Frage aufs neue zu prüfen. Es geschah das erstens präparativ, zweitens calorimetrisch nach dem Jod/Jodtrichloridverfahren und drittens durch eine experimentelle Kritik der PETERSEN'schen Arbeit.

1. Präparative Versuche. Mit schwefliger Säure gefälltes und bei 180° getrocknetes Gold wurde 10–20 Minuten einem Chlorstrome unter Bedingungen ausgesetzt, wie sie in Tab. 12 angegeben sind. Die Produkte waren braunrot und schwach gesintert. Der Chlorgehalt der Präparate blieb in allen Fällen hinter dem von der Formel AuCl_2 geforderten zurück. Es ist aber auffällig, daß die Chlorierung zuerst sehr schnell erfolgt und dann, wie man sich überzeigte, bei diesem Minusgehalt zur Ruhe kommt.

Tabelle 12.
Versuche zur Herstellung von AuCl_2 .

Nr.	Darstellungsweise	g Au	g-Atome Cl angelagert
1	In ein senkrechtes Glasrohr mit angewärmtem Goldpulver von unten 10 Min. Cl_2 eingeleitet	3,96	1,36
2	Wie 1, aber in wagerechtem Glasrohr .	2,215	1,55
3	} Goldpulver in einem Schiffchen bei 250° chloriert	2,43	1,81
4		2,43	1,79
5		2,78	1,65

3 g Gold wurden in einem geschlossenen Gefäß neben flüssigem Brom aufbewahrt. Nach 3 Tagen war das Goldpräparat blauschwarz, etwa wie AuBr_3 , geworden und besaß ungefähr die Zusammensetzung AuBr_2 ; ein Teil davon wurde zur calorimetrischen Messung verwendet; der Rest nahm bei weiterem Behandeln mit Bromdampf noch an Brom zu, bis er nach einigen Wochen etwa die Zusammensetzung von AuBr_3 hatte (gef. 53% Br, ber. 55%). Zwischendurch hatte man das Präparat zweimal verrieben, um die Bromaufnahme zu beschleunigen. Damit bestätigt sich der Befund von KRÜSS und SCHMIDT, wonach die Chloraufnahme hinter der Forderung der Formel AuHalg_2 zurückbleibt und die Bromaufnahme sie überschreitet.

2. Bestimmung von Lösungswärmen in J/JCl_3 . Einige Chlorgoldpräparate der Tab. 12¹⁾ und das bromierte Gold der un-

¹⁾ Weil die „ Au_2Cl_4 “-Präparate augenscheinlich uneinheitlich waren, wurde auf ihre Zusammensetzung aus der Endanalyse der gelösten Einwagen geschlossen; das „ Au_2Br_4 “-Präparat ließ sich an der Luft zu einem einheitlichen Pulver verreiben.

geführten Zusammensetzung Au_2Br_4 wurden in Jod/Jodtrichlorid gelöst und die im Eiscalorimeter eingesogenen Mengen Quecksilbers bestimmt. In Tab. 13 finden sich neben den beobachteten Werten diejenigen, die man erwarten mußte, wenn die Präparate Gemische von AuCl und AuCl_3 bzw. AuBr und AuBr_3 waren¹⁾ und ferner diejenigen, die nach PETERSEN's Angaben der Bildungswärmen von Au_2Cl_4 und Au_2Br_4 zu erwarten gewesen wären. Die gefundenen Werte stimmen mit den additiv berechneten innerhalb der Messungsgenauigkeit überein, bleiben aber gegen die nach PETERSEN berechneten weit zurück. Wenn Golddoppelhalogenide in den verwendeten Präparaten überhaupt existierten, so ist ihre Bildungswärme danach jedenfalls kleiner als der Fehlerbereich unserer Versuche, nämlich $\pm 0,3$ Cal./Mol.

Tabelle 13.

Lösungswärmen in je 10 cm³ J/JCl₃-Lösung.

Vers. Nr.	Einwage		g Au in der Einwage	Dauer der Hauptper. in Min.	Ein- gesaugt. Hg in mg	Additiv ber.	Nach PETERSEN ber.
	Präparat	g					
77	„ Au_2Cl_4 “ 1	0,3710	0,3014	140	384	388	398
88	„ 4	0,4367	0,3260	60	370	376	411
89	„ 4	0,2196	0,1618	60	189	183	202
90	„ 5	0,4294	0,3268	80	382	387	417
93	„ Au_2Br_4 “	0,5645	0,3092	60	192	194	239
94	„	0,4111	0,2252	60	148	114	174

3. Bestimmung von Reaktionswärmen in Salzsäure nach PETERSEN-THOMSEN. PETERSEN hatte seinen Wert für die Bildungswärme von festem Au_2Cl_4 aus den festen Teilhabern zu $-3,1$ Cal. aus eigenen calorimetrischen Löseversuchen von Au_2Cl_4 mit Salzsäure und aus THOMSEN's Bestimmungen der Reaktionswärmen von AuCl_3 und AuCl mit Salzsäure abgeleitet. Alle drei Versuche wurden im Eiscalorimeter wiederholt und zwar unter streng vergleichbaren Bedingungen mit je etwa 1 Milligrammatom Gold in der Einwage und 10 cm³ n/2-HCl. Der Anteil des „ Au_2Cl_4 “-Präparates an nicht völlig aufchloriertem AuCl wurde aus seinem Chlorgehalte berechnet und beim Auswerten der calorimetrischen Messung berück-

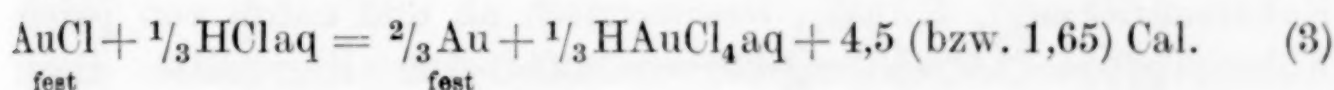
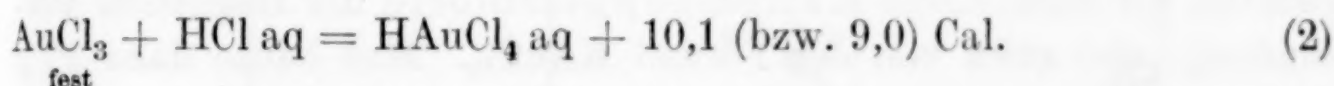
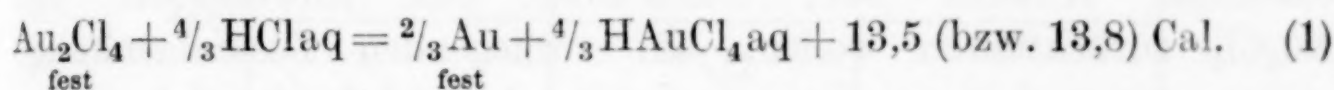
¹⁾ KRÜSS rechnet auch mit der Möglichkeit, daß Gemische von AuCl_3 mit metallischem Golde vorliegen. Der Augenschein, das Verhalten gegen Wasser und Lösungsversuche PETERSEN's sprechen nicht dafür; übrigens würde die Deutung das Folgende nicht ändern.

sichtigt. Den nach Tab. 14 folgenden thermochemischen Gleichungen sind die Zahlen von PETERSEN und THOMSEN in Klammern beigegefügt:

Tabelle 14.

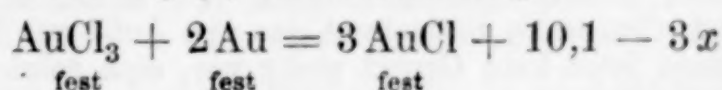
Lösungs- bzw. Reaktionswärmen mit je 10 cm³ n/2-HCl.

Vers.-Nr.	Einwage		Dauer der Hauptper. in Min.	Eingesaugt Hg in mg	Wärmetönung in Cal./Mol.
	Präparat	g			
95	AuCl ₃ 7	0,3243	20	163,8	9,9
99	„ 7	0,3164	40	160,0	9,9
104	„ 8	0,2595	40	138,4	10,5
					10,1 ± 0,2
96	AuCl 2	0,2162	80	52,2	3,6
100	„ 2	0,2313	40	68,6	4,5
101	„ 2	0,2823	80	92,9	4,9
102	„ 2	0,3167	60	93,0	4,4
103	„ 2	0,2435	40	80,6	5,0
					4,5 ± 0,3
97	„Au ₂ Cl ₄ “ 5	0,3797 ¹⁾	20	137,4	13,5
				additiv berechnet:	145
					14,6



Der PETERSEN'sche Wert wird also bestätigt, von THOMSEN's Wert (2) weichen unsere Messungen nur wenig, von THOMSEN's Wert (3) weichen sie aber sehr stark ab. Rechnet man mit den neuen Daten, so fällt wiederum der für die Bildungswärme von Au₂Cl₄ herauskommende Betrag unter die Fehlergrenzen, wie übrigens die additive Berechnung am Schlusse von Tab. 14 am anschaulichsten zeigt; auf eine Häufung von Messungen am Au₂Cl₄ konnte man angesichts der Übereinstimmung mit PETERSEN verzichten.

Aber es war erwünscht, noch eine Prüfung des für die ganze Frage entscheidenden Wertes der Gleichung (3) vorzunehmen. Denn mit der von THOMSEN hierfür gegebenen Zahl steht und fällt die einzige bisherige Stütze für die Annahme eines Au₂Cl₄. Setzt man die Wärmeentwicklung nach (3) gleich x , so erhält man aus Gleichung (3) mit Gleichung (2) die Gleichung:



¹⁾ Enthaltend 0,2928 g Au.

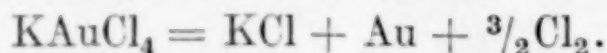
oder nach Einsetzen des aus den calorimetrischen Daten der Tab. 10 zu entnehmenden Wärme-Umsatzes zwischen den drei festen Stoffen dieser Gleichung (vgl. Kap. III, 1):

$$- 3,1 = 10,1 - 3x,$$

woraus sich x in Übereinstimmung mit dem in Tab. 14 gefundenen Wert zu 4,4 Cal. mit einem Fehler von $\pm 0,2$ Cal. berechnet.¹⁾

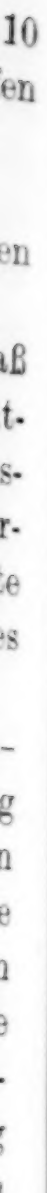
Das Ergebnis dieses Abschnittes 3 ist wichtig, weil es zeigt, daß auch in dem PETERSEN'schen Präparat kein Auro-Aurichlorid enthalten gewesen sein kann, das sich in seinem Energie-Inhalte nennenswert von den Einzelhalogeniden unterschieden hätte. Unsere Ergebnisse nach 1. und 2. werden also nicht auf eine zufällige Niete bei der Bemühung um die Herstellung eines endothermen Stoffes zurückzuführen sein.

Es bleibt schließlich noch die Möglichkeit des Versuches, Auro-Aurichlorid durch Stabilisierung in Form einer Anlagerungsverbindung zu fassen.²⁾ Gewisse Unregelmäßigkeiten bei der Anlagerung von Ammoniak an aurochloridhaltige Präparate hatten wir, wie einleitend erwähnt war, früher auf eine Anwesenheit von Au_2Cl_4 zurückführen wollen. Im vorliegenden Zusammenhange suchten wir nach einem Kaliumdoppelchlorid der fraglichen Verbindung, also etwa von der Formel KAuCl_3 . Man baute dazu 17 g Kaliumaurichlorid, KAuCl_4 , tensimetrisch ab und nahm von jedem Abbauprodukte Abkühlungskurven auf. Die Ergebnisse dieser thermischen Analyse sind nicht sehr bündig — näheres hierüber und über die Versuchsanordnung ist im Manuskript-Exemplare der Dissertation von W. FISCHER mitgeteilt — aber sie lassen sich zu einem Erstarrungsdiagramm vereinigen (Fig. 7), das am einfachsten als Bild eines eutektischen Systems zwischen KCl und KAuCl_4 gedeutet werden kann und das auch durch einige Messungen an Mischungen dieser beiden Salze belegt werden konnte. Hiernach geht der thermische Abbau des Kaliumaurichlorids nicht über ein Kaliumchlorid-Golddichlorid, KAuCl_3 , und auch nicht über das von BERZELIUS erwähnte Kaliumaurochlorid, KAuCl_2 , sondern unter Abscheidung metallischen Goldes und Chlors unmittelbar bis zu Chlorkalium:



¹⁾ Mit dieser Übereinstimmung ist zugleich gezeigt, daß die Goldart, die bei der Zersetzung von Goldchlorür mit Salzsäure anfällt, von der normalen Goldart, auf die sich unsere Bildungswärmen von AuCl_3 und AuCl beziehen, nicht verschieden ist. THOMSEN bezeichnet das aus AuCl mit HCl abgeschiedene Gold als Au_β ; es liegt jetzt kein Grund mehr vor, eine solche besondere Modifikation anzunehmen. Soweit wir wissen, ist Gold ein monomorphes Element.

²⁾ Vgl. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 275.



10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

10
en
en
aß
t-
s-
r-
te
es
-
g
n
e
n
e
-
g
u

Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde.

14. Mitteilung.¹⁾

Eine neue Fehlerquelle bei colorimetrischen Messungen: Der „Lichtfehler“ einiger Azo-Indikatoren in Gegenwart organischer Lösungsmittel.

Von A. THIEL und W. SPRINGEMANN.

In der 13. Mitteilung wurde erwähnt, daß der früher festgestellte Mangel an Additivität der Grenzfarben im Umschlagsgebiet bei wäßrig-alkoholischen Lösungen von Methylorange und anderen Azo-Indikatoren behoben werden konnte, nachdem sich gezeigt hatte, daß die gelbe Grenzform dieser Stoffe in Gegenwart von Alkohol lichtempfindlich ist. Diese bisher unbekannte Lichtreaktion möge nun etwas näher betrachtet werden.

Ausgangspunkt der Untersuchung war die Beobachtung merkwürdiger Extinktionsschwankungen, die sich bei Messungen an wäßrig-alkoholischen Methylorangelösungen ergaben, sobald diese Lösungen merkliche Mengen gelber Form enthielten. Nachdem besondere Prüfungen gezeigt hatten, daß die roten Grenzformen der in Frage kommenden Indikatoren unter den gleichen Bedingungen vollkommen lichtbeständig sind, wurde die Untersuchung des Belichtungseffektes an den reinen gelben Grenzformen (d. h. in alkalischer Lösung) durchgeführt.

Die Tabellen 1 und 2 enthalten die Ergebnisse von Extinktionsmessungen an alkalischen, wäßrig-alkoholischen Lösungen von Methylorange und von Methylrot. Man erkennt auf den ersten Blick, daß die Extinktion in allen hier herangezogenen Spektralgebieten von der „optischen Vorgeschichte“ des Systems abhängig ist: Belichtung verursacht Abnahme, Aufbewahren im Dunkeln wiederum Zunahme der Extinktion. Je nach Stärke und Dauer der Belichtung kann man sehr verschiedene Extinktionen finden, und hieraus erklärt sich in der einfachsten Weise die Regellosigkeit der bei den früher — in Unkenntnis dieser Verhältnisse — ausgeführten Unter-

¹⁾ 13. Mitteilung: A. THIEL u. W. SPRINGEMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 64.

suchungen gemessenen Extinktionswerte. Der wahre Wert der Extinktion ist immer der „Dunkelwert“, das Maximum aller überhaupt beobachteten Beträge von $\varepsilon = f(\lambda)$.

Tabelle 1.

Methylorange in Alkohol von 60 Vol.-%, 0,01 n für Tetramethylammoniumhydroxyd. Zimmertemperatur. 10^{-5} s. c = Indikatorkonzentration.

Nr.	$\lambda = 480 \text{ m}\mu$		$\lambda = 490 \text{ m}\mu$		Behandlung
	$c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	$c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$	
1	0,160	0,175	0,134	0,132	Sofort nach dem Ansetzen gemessen.
2	0,206	0,210	0,150	0,152	4 Std. im Dunkeln aufbewahrt.
3	0,139	0,177	0,119	0,137	Neue Fällung mit einer Lösung, die 5 Stdn. lang im zerstreuten Tageslichte gestanden hatte.
4	0,212	0,211	(0,137)	0,151	Während der Nacht im Dunkeln aufbewahrt.

Tabelle 2.

Methylrot in 60 Vol.-%igem Alkohol, 0,01 n für Tetramethylammoniumhydroxyd. $c = 10^{-5} \text{ m}$. Zimmertemperatur. 10^{-5} s.

Nr.	$\lambda \text{ (m}\mu\text{)}$					Behandlung
	405	436	450	460	470	
1	0,2244	0,2026	0,1755	0,1488	0,1151	Gleich nach dem Ansetzen gemessen.
2	0,2275	0,2066	0,1654	0,1414	0,1011	Neue Fällung mit einer Lösung, die 4 Tage lang im Schrank gestanden hatte.
3	0,2330	0,2043	0,1883	0,1573	0,1147	Dieselbe Lösung, nach 3 stündigem Aufbewahren im Dunkeln.
4	0,1539	0,1560	0,1345	0,1186	0,0944	Desgl., $1\frac{1}{2}$ Stdn. m. Tageslicht belichtet.
5	0,2294	0,2042	0,1898	0,1515	0,1121	Desgl., über Nacht im Dunkeln aufbewahrt.
6	0,2290	0,2044	0,1995	0,1628	0,1134	Desgl., 24 Stdn. im Dunkeln aufbew.
7	0,1493	0,1612	0,1481	0,1328	0,1002	Neue Lösung, einen Tag mit zerstreutem Tageslicht, eine Nacht mit Glühlampenlicht, 20 Min. mit direktem Sonnenlicht belichtet.

Das Bild der Lichtwirkung ist durchaus eindeutig: Licht verursacht eine Farbschwächung bis zu einer gewissen Grenze; im Dunkeln kehrt die ursprüngliche Farbintensität wieder. Wir haben also eine Lichtreaktion mit inverser Dunkelreaktion; der bei Belichtung erreichte Grenzzustand stellt ein Lichtgleichgewicht dar.

Es bedarf kaum eines Hinweises darauf, daß bei der praktischen Durchführung der Messungen sowohl durch die hierbei ja unvermeidliche Belichtung als auch durch die rückläufige Dunkelreaktion Fehler entstehen können.

Tabelle 3.

Einwirkung der Belichtung auf die molare Extinktion (ϵ) in verschiedenen Spektralgebieten. Methylorange, 80 Vol-% Alkohol, 0,01 n-Base. Zimmertemperatur. 10^{-5} s.

Nr.	Gemessene Werte	λ (m μ)								Relat. Ext. Mittel	Behandlung
		405	436	460	470	480	490	502	516		
1	Absolute Extinktion	0,225	0,275	0,259	0,214	0,165	0,118	0,064	0,028		16 + 20 Stdn. im Dunkeln. 12 Stdn. im Tageslicht, wieder 3 Stdn. im Dunkeln.
2		0,147	0,179	0,172	0,148	0,125	0,091	0,057	—	—	
3		0,201	0,243	0,226	0,190	0,146	0,109	0,061	0,026		
1	Relative Extinkt. %	100	100	100	100	100	100	100	100	—	—
2		65	65	66	69	76	77	—	—	70	
3		89	88	87	89	88,5	92	95	93	90	

Es erhebt sich die Frage, ob der durch die Lichtreaktion entstehende neue Stoff farblos oder farbig (in diesem Falle natürlich andersfarbig als der ursprüngliche Farbstoff) ist. Diese Frage wird durch die in der Tabelle 3 enthaltenen Meßresultate beantwortet. Es zeigt sich, daß die Abnahme der Extinktion in den verschiedenen Spektralgebieten, in denen sie gemessen wurde, praktisch im gleichen Verhältnis erfolgt. Dieses Verhalten ist nur dann zu erwarten, wenn der durch die Lichtwirkung entstehende Stoff im untersuchten Spektralbereiche entweder gar nicht absorbiert, d. h. farblos ist, oder wenn seine Extinktion überall denselben Bruchteil der Extinktion des unveränderten Farbstoffs ausmacht, d. h. wenn der neue Stoff dieselbe Farbe hat, wie der ursprüngliche Stoff, nur schwächer entwickelt. Letzterer Fall muß aber wohl als höchst unwahrscheinlich gelten, und man wird daher das Belichtungsprodukt als farblos anzusprechen haben.

Wie bei allen Lichtgleichgewichten, läßt sich auch in unserem Falle die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Intensität der Belichtung feststellen. Die hierauf bezüglichen Beobachtungen (an Methylgelb) sind aus der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4.

Abhängigkeit des Lichtgleichgewichtes von der Belichtungsintensität.
Methylgelb, 80 Vol.-%iger Alkohol, 0,01 n-Base. Zimmertemperatur.
 $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

Nr.	Lichtquelle	Entfernung (cm)	Einwirkungszeit (Std.)	$10^{-5} \epsilon$
1	—	—	—	0,216
2	Osramlampe, 75 Watt	300	5	0,186
3	desgleichen	300	12	0,188
4	„	200	5	0,178
5	„	100	4,5	0,160
6	Zerstreutes Tageslicht	—	8	0,133
7	Osramlampe, 150 Watt	30	16	0,135
8	{ Quecksilberdampflampe (Hanauer Analysenlampe) 2000 Kerzen }	30	5	0,124
9	(Verweilen im Dunkeln)	—	mehrere Stunden	0,216

Danach wirkt „zerstreutes Tageslicht“ ungefähr ebenso stark, wie eine 150 Watt-Osramlampe in 30 cm Entfernung. Bei den künstlichen Lichtquellen in kürzeren Entfernungen wurden die Lösungen durch Einlegen in ein Wasserbad gekühlt. Unverkennbar ist die überragende Wirkung der Quecksilberdampflampe; hierbei wurde das kurzwelligere Ultraviolett durch einen Glasplattensatz abgeschirmt.

Von wesentlichem Einflusse auf die Lage des Lichtgleichgewichtes ist auch die Konzentration des Alkohols. Hierüber gibt die Tabelle 5 Auskunft. Die Messungen wurden an Lösungen

Tabelle 5.

Abhängigkeit des Lichtgleichgewichtes vom Alkoholgehalte.
Methylorange, 0,01 n-Base. Zimmertemperatur. $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. $10^{-5} \epsilon$.

Vol.-% Alkohol	Molare Extinktion		Farbgehalt der belichteten Lösung (% vom Dunkelwert)
	Dunkelwert	Lichtwert	
20	0,233	0,212	91,0
40	0,268	0,208	77,6
60	0,281	0,201	71,5
80	0,275	0,179	65,1
100	0,277	0,171	61,7

von Methylorange ausgeführt. Die Verschiedenheit der Dunkelwerte beruht auf der hypsochromatischen Verschiebung des Absorptionsbandes der gelben Grenzform durch Alkoholzusatz, über die in der 13. Mitteilung berichtet worden ist. Die Belichtung geschah durch zerstreutes Tageslicht und war in allen Versuchen der Tabelle 5

gleich intensiv. Im übrigen bedürfen die Angaben keiner Erläuterung.

Besonderes Interesse beansprucht die Kinetik der Dunkelreaktion (Rückfärbungsreaktion). Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes kann man die Menge des Lichtproduktes proportional der Extinktionsabnahme der ursprünglichen Lösung setzen und die Menge des rückverwandelten Anteils proportional der Wiedernahme der Extinktion im Dunkeln. Diese Beziehung würde auch für den Fall Geltung haben, daß das Lichtprodukt nicht farblos, sondern qualitativ gleichfarbig mit dem unbelichteten Farbstoff ist. Demgemäß ist unter $r \cdot a$ in den Tabellen 6 und 7 (a gleich Menge des Lichtproduktes am Beginn der Dunkel-

Tabelle 6.

Kinetik der Dunkelreaktion (Rückfärbung) von Methylgelb,
80 Vol.-% Alkohol, 0,01 n-Base. $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

I $c_{\text{Indik.}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m. } 20^{\circ} \text{ C}$						II $c_{\text{Indik.}} = 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ m. } 23^{\circ} \text{ C}$					
Zeit Min.	$10^{-5} \varepsilon$	$r \cdot a$	$r \cdot (a-x)$	k		Zeit Min.	$10^{-5} \varepsilon$	$r \cdot a$	$r \cdot (a-x)$	k	
				Einzel- werte	Mittel- werte					Einzel- werte	Mittel- werte
0	0,132	83	—	—	0,0021	0	0,130	83	—	—	0,0023
90	0,147		68	0,0022		103	0,145		68	0,0019	
120	0,149		66	0,0019		136	0,149		64	0,0019	
150	0,154		61	0,0020		199	0,161		52	0,0023	
210	0,159		56	0,0019		329	0,178		35	0,0026	
295	0,171		44	0,0021		481	0,192		21	0,0029	
535	0,193		22	0,0025		1410	0,213		—	—	
1420 (∞)	0,215		—	—		(∞)					

III $c_{\text{Indik.}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ m. } 18^{\circ} \text{ C}$						IV $c_{\text{Indik.}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m. } 18^{\circ} \text{ C}$					
Zeit Min.	$10^{-5} \varepsilon$	$r \cdot a$	$r \cdot (a-x)$	k		Zeit Min.	$10^{-5} \varepsilon$	$r \cdot a$	$r \cdot (a-x)$	k	
				Einzel- werte	Mittel- werte					Einzel- werte	Mittel- werte
0	0,138	86	—	—	0,0021	0	0,141	74	—	—	0,0023
115	0,156		68	0,0020		140	0,161		54	0,0023	
205	0,169		55	0,0022		230	0,172		43	0,0023	
295	0,178		46	0,0021		355	0,180		35	0,0021	
420	0,189		35	0,0021		515	0,191		23	0,0023	
580	0,201		23	0,0023		1425	0,215		—	—	
1490	0,224		—	—		(∞)					
(∞)											

Gesamtmittel: $k = 0,0022$.

reaktion, r Proportionalitätsfaktor) ein Multiplum (aus Bequemlichkeitsrücksichten), und zwar das Tausendfache, der Extinktionsdifferenz¹⁾ zwischen Hell- und Dunkelzustand verzeichnet, und unter $r \cdot (a - x)$ das Tausendfache der Differenz zwischen der zur Zeit t gemessenen Extinktion¹⁾ und dem Dunkelwerte. Die angegebenen k -Werte sind für unimolekularen Reaktionsverlauf ($k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$) berechnet. Wie man sieht, ist die Dunkelreaktion sowohl beim Methylgelb (Tabelle 6) als auch beim Methylorange (Tabelle 7) tatsächlich unimolekular. Nur ist bei letzterem die Geschwindigkeitskonstante etwa $2\frac{1}{2}$ mal so groß wie bei ersterem. Erwähnt sei, daß in einer einzigen weiteren Versuchsreihe mit Methylgelb ein beträchtlich höherer k -Wert (0,0035) gefunden wurde. Wir vermuten hier Katalyse durch irgendeinen unbekannten Fremdstoff (Metallsalz aus den Verschlußkappen der Absorptionsröhren oder dergl.).

Tabelle 7.

Kinetik der Dunkelreaktion (Rückfärbung) von Methylorange, 80 Vol.-%
Alkohol, 0,01 n-Base. $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

$c_{\text{Indik.}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m.}$ 18–32° C.

Zeit Min.	10^{-5} s	$r \cdot a$	$r \cdot (a-x)$	k	
				Einzelwerte	Mittelwert
0	0,173	114	—	—	0,0051
60	0,199		88	0,0043	
90	0,217		70	0,0054	
120	0,226		61	0,0052	
140	0,235		52	0,0056	
180	0,240		47	0,0049	
210	0,249		38	0,0052	
270	0,253		34	0,0045	
360	0,273		14	0,0057	
510	0,278		9	0,0050	
1400	0,287		—	—	
(∞)					

Die Temperatur ist ohne erkennbaren Einfluß zwischen 18° und 23° beim Methylgelb und zwischen 18° und 32° beim Methylorange (bei den Versuchen der Tabelle 7 stieg die Temperatur während der Messungen allmählich in den angegebenen Grenzen, ohne daß sich das im Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstante ausprägt).

Welches sind nun die chemischen Grundlagen der Ausbleichreaktion?

¹⁾ Extinktion = 10^{-5} s .

Eine Beteiligung der organischen Base ist ausgeschlossen, weil die Lichtwirkung auch in Pufferlösungen, die frei davon sind, beobachtet wurde; zudem wurde dieses Ergebnis durch besondere Versuche mit Natriumhydroxyd an Stelle der organischen Base bestätigt.

Was die Rolle des Alkohols betrifft, so könnte man daran denken, daß nicht der Alkohol selbst, sondern eine darin enthaltene Verunreinigung, die ja nur in winziger Menge vorhanden zu sein braucht, Reaktionsteilnehmer ist. Dagegen spricht die Beobachtung, daß reduzierende Wirkung (Behandlung mit Natrium) ebensowenig Einfluß auf die Lage des Lichtgleichgewichtes (unter sonst gleichen Bedingungen) hat, wie der Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Wasserstoffperoxyd.

Ein weiteres Argument gegen die Fremdstoffhypothese ist die Erfahrung, daß auch andere organische Lösungsmittel, in denen man kaum die gleiche Verunreinigung wie in Äthylalkohol annehmen kann, nämlich Methylalkohol und Aceton, eine ganz ähnliche Ausbleichreaktion verursachen. Hierüber gibt die Tabelle 8 Auskunft.

Tabelle 8.

Lichtreaktion des Methylrot in Gegenwart anderer organischer Lösungsmittel.
 $\lambda = 436 \text{ m}\mu$. Zimmertemperatur.

Lösung	Behandlung	$10^{-5} \epsilon$	Prozente des Dunkelwertes der Extinktion
80 Vol.-% Methylalkohol, 0,01 n-Base	3 Stdn. im Dunkeln	0,215	100
	3 Stdn. im zerstreut. Tageslicht	0,187	87
80 Vol.-% Aceton, 0,01 n-Base	1 $\frac{3}{4}$ Stdn. im Dunkeln	0,152	—
	15 Stdn. im Dunkeln	0,174	100
	1 $\frac{3}{4}$ Stdn. im zerstreut. Tageslicht	0,138	79
	15 Stdn. Osramlampe 150 Watt, 80 cm Entfernung	0,142	—

Man wird daher kaum fehlgehen in der Ansicht, daß der Alkohol (wie jedes andere ähnlich wirkende organische Lösungsmittel) selbst Reaktionsteilnehmer ist.

Den Mechanismus der Lichtreaktion hat man sich wohl so zu denken, daß der Farbstoff durch Licht aktiviert wird und im angeregten Zustande mit dem Alkohol usw. reagiert. Da augenscheinlich der Azo-Chromophor verschwindet, so liegt die Annahme einer Anlagerung an die Azogruppe nahe. Das Reaktionsprodukt zerfällt selbsttätig rückwärts unter Regeneration des Chromophors.

Tabelle 9.

Verhalten verschiedener Azofarbstoffe bei gleichartiger Belichtung.
80 Vol.-% Alkohol, 0,01 n-Base, Zimmertemperatur. $\lambda = 436 \text{ m}\mu$.

Nr.	Stoff	$10^{-5} \epsilon$		Ausgebleichter Anteil (%)
		Dunkelwert	Hellwert (Gleichgew.)	
1	Azobenzol*)	0,230	0,236	—
2	Azobenzol-p-sulfosäure	0,108	0,109	—
3	p-Amido-azobenzol	0,112	0,110	—
4	p-Amido-azobenzol-o'-sulfosäure	0,145	0,146	—
5	Monomethylorange	0,263	0,259	—
6	Monoäthylorange	0,293	0,295	—
7	Tropäolin 00 (Monophenylorange)	0,261	0,257	—
8	Methylgelb	0,198	0,133	33
9	Methylorange	0,275	0,179	35
10	Methylrot	0,194	0,129	33,5
11	Äthylrot	0,258	0,172	33

*) Die Konzentration der Lösung war nicht genau bekannt; die angegebenen Extinktionen sind in diesem Falle also $10^{-2} \epsilon$ zu schreiben.

Sehr bemerkenswert ist der Zusammenhang zwischen der Konstitution der Azoverbindungen und ihrer Fähigkeit zur Ausbleichreaktion, wie er aus der Tabelle 9 hervorgeht. Danach sind nur diejenigen Azobenzolderivate lichtempfindlich (in dem vorstehend gekennzeichneten Sinne), die eine zweifach substituierte Amidogruppe besitzen. Auffallend ist dabei, daß bei den aufgeführten 4 lichtempfindlichen Indikatoren das Lichtgleichgewicht unter sonst gleichen Bedingungen fast genau die gleiche Lage zeigt. Bei der relativ großen Entfernung der Amidogruppe vom Azo-Chromophor dürften Fragen der Valenzbeanspruchung hier entscheidend mitsprechen, ebenso wie bei dem Zusammenhange zwischen dem Zustande der Amidogruppe (Art und Zahl der Substituenten) und den Farbeigenschaften der gelben Formen der Azo-Indikatoren.¹⁾

Für die praktische Verwendung lichtempfindlicher Azo-Indikatoren ist die Ausbleichreaktion in allen den Fällen von Bedeutung, in denen es nicht nur auf das Verhältnis gelb/rot ankommt, sondern die absolute Farbstärke bestimmt werden muß. Es ist einleuchtend, daß durch das Ausbleichen eines Teiles der gelben Form auch die Konzentration der roten Form in demselben Verhältnis erniedrigt werden muß. Der „Lichtfehler“ würde also in alle colorimetrischen Messungen der genannten Art eingehen, einerlei ob sie der Bestimmung der Konzentration von gelber oder von roter Grenzform in einem Gemisch beider gelten.

¹⁾ Vgl. die 12. Mitteilung, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 194.

Zusammenfassung.

1. Disubstituierte p-Amido-azobenzolderivate (Substitution in der Amidogruppe) werden in Gegenwart von Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton (andere organische Lösungsmittel wurden noch nicht untersucht) durch Licht ausgebleicht.

2. Die Lichtreaktion führt zu einem Gleichgewichtszustande.

3. Die Dunkelreaktion (Rückfärbungsreaktion) verläuft unimolekular.

4. Das Lichtgleichgewicht ist vom Gehalte an Alkohol usw. abhängig.

5. Die Lichtreaktion kann bei colorimetrischen Messungen eine neue Art von Indikatorfehler, den „Lichtfehler“ verursachen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft statten wir für die Unterstützung unserer Arbeiten unseren besten Dank ab.

Marburg, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.* Im August 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. August 1928.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 50.¹⁾

Über die pneumatolytische Überführung von Gold durch Chlor.

Von WILHELM BILTZ, WERNER FISCHER und ROBERT JUZA.²⁾

Mit 5 Figuren im Text.

Wird bei der Einwirkung eines Chlorstromes auf metallisches Gold die Temperatur merklich über die Dissoziationstemperatur des Chlorgoldes gesteigert, so sinkt die Fortführung des Metalls alsbald bis auf einen sehr kleinen Betrag. Als sehr merkwürdig mußte es daher erscheinen, daß die Verflüchtigung des Metalles im Chlorstrom wieder recht beträchtlich zunimmt, wenn man die Temperatur weiter zur hellsten Glut steigert, wo also außerhalb der Existenzgebiete fester oder geschmolzener Goldchloride als Bodenkörper lediglich elementares Gold vorliegen kann. Dabei läßt der Zustand des in der Vorlage niedergeschlagenen Metalles keinen Schluß auf die Art zu, in der das Metall gasförmig vorlag; denn je nach dem Temperaturgebiete der Abkühlungszone erscheint es als Chlorid, Chlorür oder als metallisches Gold.

Die Erscheinung der Verflüchtigung hochoverhitzten Goldes im Chlorstrom hat zuerst die Metallurgen beschäftigt, denen die Goldverluste beim chlorierenden Rösten goldführender Erze auffielen. Man verdankt hierüber eine erste eingehende Untersuchung SAM.

¹⁾ Abh. 49 vgl. W. FISCHER und W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 176 (1928), 81.

²⁾ Über den Anteil der Verfasser an dieser Arbeit sei folgendes bemerkt: Die Messungen hat R. JUZA vorgenommen, der, unterstützt durch das Dr. JOS. MAX MÜHLIG'sche Reisestipendium, im Winterhalbjahr 1927/28 von der Deutschen Technischen Hochschule zu Prag zur Ausführung von Forschungsarbeiten an das Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover beurlaubt war. Der theoretischen und literarischen Seite der Frage hat sich W. FISCHER gewidmet, der in seiner Dissertation Hannover 1927 (vgl. die hier vorangehende Abhandlung) bereits das wesentlichste geschildert hat. Die Leitung der Arbeit lag bei W. BILTZ.

B. CHRISTY¹⁾, der u. a. auch in Laboratoriumsversuchen feststellte, daß das Minimum der Goldverflüchtigung bei beginnender Rotglut liegt; bei tieferer Temperatur entweicht leichtflüchtiges Goldchlorid; welcher Stoff bei höherer Temperatur flüchtig ist, blieb dahingestellt. Unabhängig von CHRISTY beschäftigten sich G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT²⁾ mit der gleichen, so paradox aussehenden Erscheinung. Der Sachverhalt wurde schließlich mit verbesserten Hilfsmitteln aufs neue durch eine ausführliche Untersuchung von TH. KIRKE ROSE 1895 bestätigt³⁾; nach seinen Versuchen in einem heiß-kalten Rohre lag das Minimum der Goldverflüchtigung bei 600—800°. KIRKE ROSE formulierte als erster die Frage thermodynamisch: es sei nicht einzusehen, wie das nach seinen eigenen Erfahrungen unzweifelhaft unter Wärmeabgabe aus den Elementen entstandene und bei mittlerer Temperatur zerfallene Goldchlorid, bei höherer Temperatur wieder in wachsendem Betrage auftreten könne. Er vermochte sich mit dem Vorgange der zweiten Verflüchtigung, deren endothermen Verlauf er erkannt hatte, nicht anders abzufinden, als mit der Bemerkung: „The second change is perhaps caused by the change of sign of the heat of formation of the trichloride AuCl_3 .“

Ausgangspunkt für unsere Versuche waren die in der vorangehenden Abhandlung geschilderten Messungen der Dampfspannung festen Goldtrichlorids und der Dissoziationswärmen von festem Auri- und Aurochlorid. In den Versuchen selbst sättigte man einen Chlorstrom über einer erhitzten Schicht feinverteilten Goldes an Metall und bestimmte die Menge überführten Goldes und Chlors. Über die Versuchseinzelheiten wird in Kap. II berichtet. Vier Versuchsreihen wurden durchgeführt: Bei Temperaturen zwischen 500 und 1250° und dem Chlordrucke einer Atmosphäre, bei Temperaturen von 900 und 1000° und wechselndem Chlordrucke, bei Temperaturen unter 500° und einer Atmosphäre Chlor und im selben Temperaturgebiete mit wechselndem Chlordrucke.

I. Versuchsergebnisse.

In Fig. 1 wird in gewöhnlichem Maßstabe und in Fig. 2 in logarithmischem Maßstabe ein Überblick über die bei einer Atmosphäre Chlordruck erhaltenen Resultate gegeben und zwar sind in Zugehörig-

¹⁾ SAM. B. CHRISTY, Berg- und hüttenmännische Zeitung [N. F.] 43 (1889), 222, woselbst auch die ältere, bis auf LEWIS THOMPSON 1838 (zitiert bei PERCY, Gold und Silber I, 402) zurückgehende Literatur angeführt ist.

²⁾ G. KRÜSS und F. W. SCHMIDT, Ber. 20 (1887), 2641.

³⁾ TH. KIRKE-ROSE, Journ. Chem. Soc. 67/68 (1895), 881.

keit zu den Celsiustemperaturen bzw. den reziproken absoluten Temperaturen des Reaktionsraumes die Teildrucke der Chlorgoldverbindungen im Gasraume eingetragen; es wird zu zeigen sein, daß über 500° die fragliche Goldverbindung Au_2Cl_2 ist, daß es also berechtigt ist, die im Gasraume befindliche Goldmenge in Goldchlorürpartialdrucken $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}$ auszuwerten. Nicht mit der gleichen Sicher-

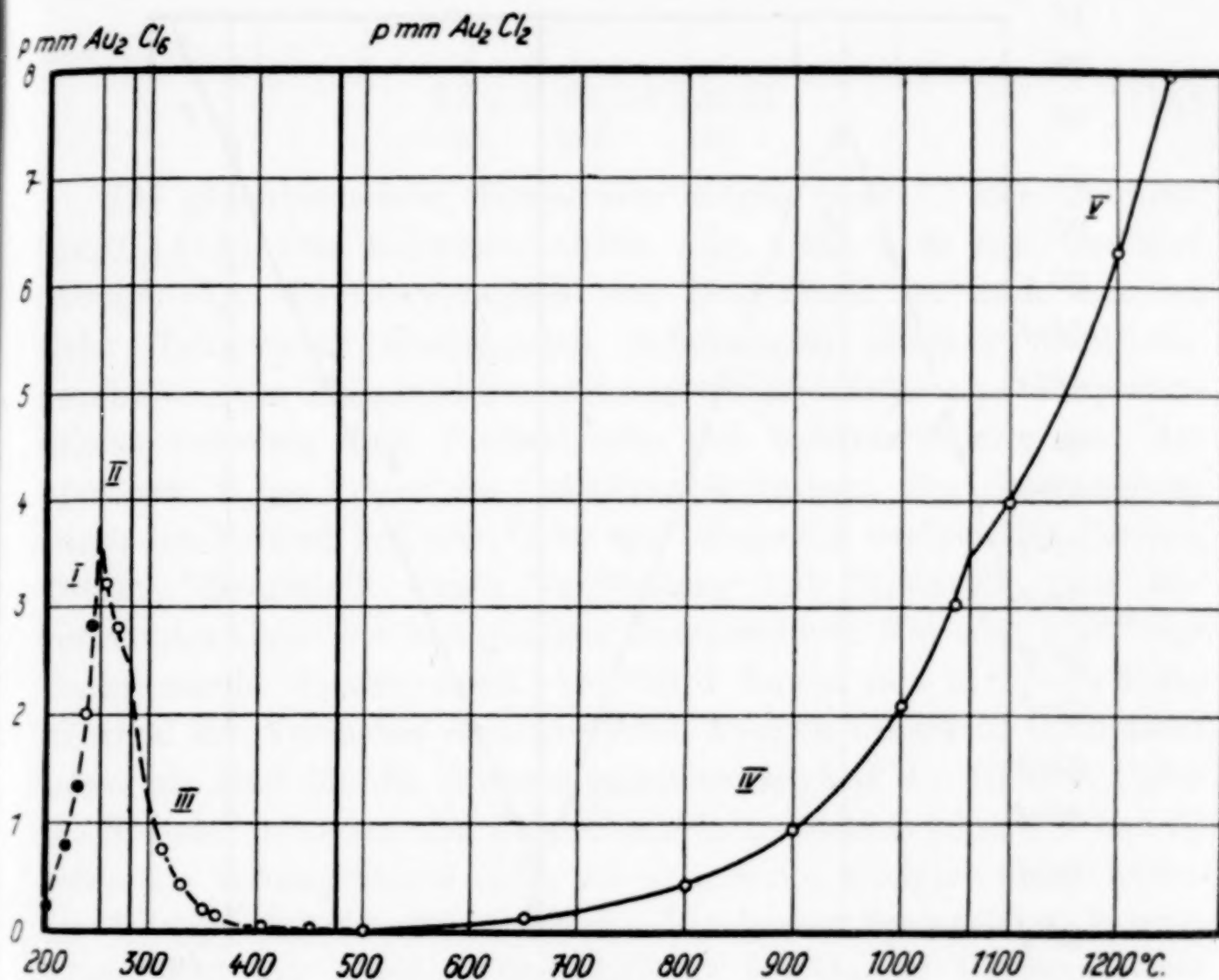


Fig. 1.

Isobare Abhängigkeit der Chlorgold-Partialdrücke in 1 Atm. Chlor von der Temp. Bodenkörper I Goldchlorid; II Goldchlorür; III und IV festes metallisches Gold; V geschmolzenes Gold.

○ Messungen von R. JUZA, ● Messungen von W. FISCHER.

heit vermögen wir einstweilen die Molekulargröße des bei niedriger Temperatur im Gasraume enthaltenen Goldchlorids als Au_2Cl_6 zu formulieren. Dieser Kurventeil ist in den Figg. 1 und 2 daher gestrichelt. Nach der vorangehenden Abhandlung erreicht der Dissoziationsdruck festen Goldchlorids eine Atmosphäre Chlor bei 254°, der festen Goldchlorürs bei 282°. Bei den Verflüchtigungsversuchen im Chlorstrom von Atmosphärendruck war der Bodenkörper also zwischen Zimmertemperatur und 254° Goldchlorid, zwischen 254° und 282° Gold-

chlorür, zwischen 282° und 1063° festes metallisches Gold und darüber hinaus geschmolzenes Gold. Wie man sieht, steigt die Goldverflüchtigung im Abschnitte I (Sublimationskurve von Goldchlorid) entsprechend der bei dem endothermen Vorgange der Verdampfung verbrauchten Sublimationswärme. Im Abschnitte II und III sinkt

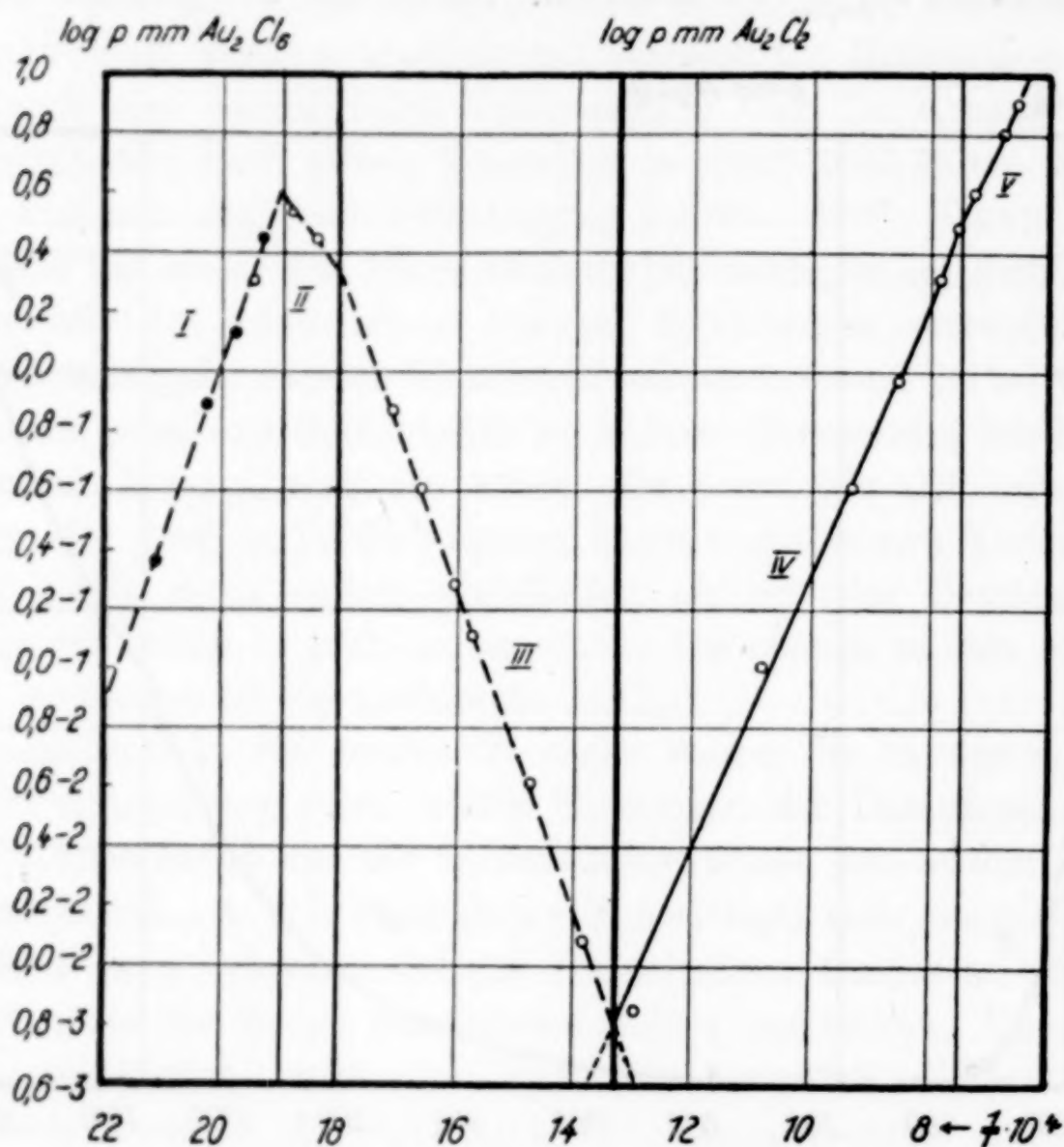


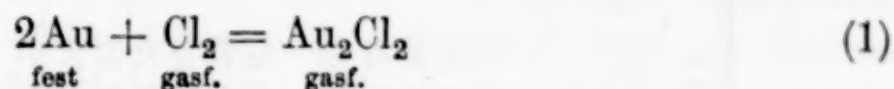
Fig. 2.

Wie Fig. 1; aber Partialdrucke in logarithmischem Maßstabe, Temperaturen als Reziproke der absoluten Temperaturen.

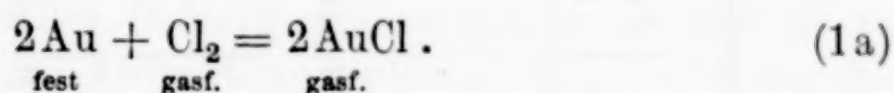
mit steigender Temperatur, exothermen Vorgängen folgend, der Goldchlorid-Partialdruck in der Gasphase schließlich zu unmeßbar kleinen Beträgen; bei weiterer Temperatursteigerung (Abschnitt IV) setzt bis zum Schmelzpunkte des Goldes stark, darüber hinaus (Abschnitt V) schwächer steigend eine Vermehrung des Goldchlorür-Partialdruckes ein, hier also wiederum im Sinne eines mehr oder minder stark endothermen Vorganges. Der Kurvenzug der Fig. 2 besteht aus im wesentlichen geradlinig verlaufenden Stücken; besonders scharf erscheint hier bei $t = 475^{\circ}$ die Scheidung des Gebietes sinkender von dem steigender Goldverflüchtigung.

Im einzelnen ergab sich folgendes:

1. Ermittlung der Molekülart der über 475° im Gaszustande vorhandenen Goldverbindung. Für die unter Bildung von gasförmigem Goldchlorür aus Gold als Bodenkörper und Chlorgas verlaufende Reaktion kommen zunächst 2 Gleichungen in Frage:



und



Bei gleichbleibender Temperatur würde nach (1) der Quotient $[\text{Au}_2\text{Cl}_2]/[\text{Cl}_2]$ eine konstante Größe sein, nach (1a) der Quotient $[\text{AuCl}]^2/[\text{Cl}_2]$. Die Anwesenheit von Goldchlorid ist nach den bei tiefer Temperatur vorliegenden Erfahrungen ohnehin nicht anzunehmen; das Massenwirkungsgesetz würde hierfür eine Proportionalität zwischen dem Partialdrucke der Goldverbindung und der 3ten bzw. $3/2$ ten Potenz des Chlordruckes fordern. Zur Entscheidung durch den Versuch ließ man Chlor von bekannten wechselnden Partialdrücken (hergestellt durch Verdünnung mit Stickstoff) oder unverdünntes Chlor bei den gleichen Temperaturen 900 oder 1000° das Reaktionsrohr durchströmen. In Tab. 1 finden sich in Spalte 5 die während des Versuches durchgesetzten Mengen Chlors in Gramm; ferner als Maß für die Strömungsgeschwindigkeit die Gramm Chlor pro Stunde; Analysen des Chlor/Stickstoffgemisches (Spalte 2 und 3) geben die Volumprocente Chlor im Gasstrome, Analysen des Inhaltes der Vorlage das überführte Gold. Die letzten Spalten der Tabelle zeigen, daß der Quotient $[\text{Au}_2\text{Cl}_2]/[\text{Cl}_2]$ bei starker Variierung des Chlorpartialdruckes mit wünschenswerter Genauigkeit konstant bleibt, während das bei einem anderen Ansätze des Massenwirkungsgesetzes nicht der Fall ist. Das Molekül der im Gaszustande vorliegenden Goldverbindung enthält somit ebensoviel Chloratome wie elementares Chlor, entspricht also der Formel Au_xCl_2 , wobei x zunächst unbestimmt ist. Für das Bestehen eines Goldchlorids AuCl_2 mit $x = 1$ hatten sich in der vorangehenden Arbeit im Gegensatze zu früheren Befunden nicht die geringsten Anzeichen ergeben. Aber darüber hinaus finden wir im folgenden (Absatz 2a) noch einen positiven, thermochemischen Beleg dafür, daß die Formulierung mit $x = 2$ mit den Beobachtungen im Einklange steht. Hiernach wird in diesem Temperatur- und Druckgebiete Gold also als bimolekulares Goldchlorür, Au_2Cl_2 , verflüchtigt. Mit dieser

Tabelle 1.
Wechselnder Chlordruck; Bodenkörper Gold.
Sämtliche Drucke in mm Hg.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Vers.- Nr.	cm ³ N ₂ bei Normal- bedingungen	cm ³ As ₂ O ₃	P = B + p	Cl ₂ in g durch- gesetzt	Cl ₂ in g/Stdn.	Vol.-Proz. Cl ₂ im Gasstrom	p _{Cl₂}	Au in mg	p _{Au₂Cl₂}	$\frac{p_{Au_2Cl_2}}{p_{Cl_2}} \cdot 10^3$	$\frac{p^2_{AuCl}}{p_{Cl_2}} \cdot 10^3$
21	43,8	13,7	753	2,16	0,54	25,1	189	14,9	0,234	1,24	1,16
23	31,2	74,4	756	5,33	2,1	71,8	544	38,6	0,708	1,30	3,69
3	—	—	771	4,78	1,1	100	771	33,6	0,975	1,26	4,93
8	—	—	762	12,16	6,1	100	762	81,5	0,919	1,21	4,43
t = 900°											
19	42,4	13,2	755	2,19	0,55	25,0	189	34,4	0,533	2,83	6,03
20	43,6	18,2	751	2,62	0,87	30,9	232	39,7	0,632	2,73	6,89
18	44,1	23,0	760	2,94	0,59	35,8	272	46,6	0,776	2,85	8,84
17	36,5	44,0	750	6,49	1,3	56,3	422	99,4	1,163	2,75	12,81
5	—	—	772	3,81	0,6	100	772	57,5	2,095	2,71	22,75
6	—	—	770	16,04	5,3	100	770	246	2,123	2,76	23,43
t = 1000°											
										Mittel: 1,25	
										Mittel: 2,77	

Erläuterungen: 1. Zur Ermittlung der Volumprozent Cl₂ (Spalte 7) wurden aus den Analysen (Spalte 3) zunächst die im Gemisch enthaltenen cm³ Cl₂ nach der Gleichung: $\text{cm}^3 \text{Cl}_2 = \frac{\text{cm}^3 \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 0,09545 \cdot 22410}{1000 \cdot 2}$ berechnet, worin 0,09545 der Umrechnungsfaktor der cm³ As₂O₃ in Milligrammatome Chlor bedeutet und Chlor als ideales Gas betrachtet wird, wie das für die hohen Versuchstemperaturen berechtigt ist.

2. Der Partialdruck des Chlors im Gasstrom (Spalte 8) ergibt sich aus dem Gesamtdruck P, der die Summe von Atmosphärendruck B und Überdruck in der Apparatur p ist, wie folgt: $p_{\text{Cl}_2} = P - \text{Volumprozent Cl}_2/100$. In P wird hierbei der Anteil vernachlässigt, den der relativ kleine Partialdruck des Goldchlorürs am Gesamtdruck hat.

3. Die Partialdrucke von Goldchlorür und von Chlor verhalten sich wie die analytisch bestimmten Molzahlen. Mit den Werten aus den Spalten 8, 9 und 5 ergibt sich: $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_2} = p_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{g_{\text{Au}} \cdot 2 \cdot 35,46}{2 \cdot 197,2 \cdot g_{\text{Cl}_2}}$. Die Werte für p_{AuCl} werden doppelt so groß.

4. Die „Massenwirkungskonstante“ bezieht sich in Spalte 12 auf die in Millimetern angegebenen Partialdrucke; für die Massenwirkungskonstante in Spalte 11 ist der Maßstab belanglos, weil er sich rechnerisch heraushebt.

Formel schließt sich das einwertige Gold dem einwertigen Kupfer an. Denn nach V. MEYER, C. MEYER, J. MENSCHING und H. BILTZ ist die Formel vergasten Kupferchlorürs bis zur Weißglut Cu_2Cl_2 .

2. Thermochemie der Goldverflüchtigung über 475° . In Tab. 2 sind für den Chlordruck einer Atmosphäre die Partialdrucke des Goldchlorürs in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben; die Versuche Nr. 14—39 beziehen sich auf festes Gold als Bodenkörper, die Versuche Nr. 35—38 auf geschmolzenes. Bei 500° und 650° sind die Partialdrucke des Goldchlorürs zu gering, als daß sie zu einer thermodynamischen Auswertung einladen. Die Zuordnung der Logarithmen der Goldchlorürpartialdrucke zu den reziproken absoluten Temperaturen (Fig. 2) ergibt eine fast lineare, nur im oberen Teile merklich gegen die Abszissenachse konvexe Kurve. Die Berechnung nach VAN'T HOFF führt in dem Gebiete von 800° ab demzufolge zu schwach ansteigenden negativen Reaktionswärmen — 21 bis — 25 Cal.¹⁾ Wertet man nach NERNST aus, so erhält man für a , den Faktor von T , einen kleinen, aber, was für Anmerkung 1 von Bedeutung ist, positiven Wert $+6 \cdot 10^{-4}$, und für die Reaktion (1) die Nullpunkts-Reaktionswärme $Q_0 = -19 \text{ Cal}$. Diese Rechnung setzt außer der Gleichheit der chemischen Konstanten der beteiligten Stoffe bereits die Richtigkeit der benutzten Molekularformel des vergasten Chlorgoldes voraus, nach der $\Sigma \nu$ und damit der Faktor von $\log T$ Null wird. Es sei indessen bemerkt, daß eine Rechnung unter Voraussetzung einer anderen Molekularformel keinen Anschluß an die voraussetzungslos berechneten Werte aus der Reaktionsisochore gestattet. Die Auswertung nach VAN'T HOFF erlaubt ferner Folgerungen hinsichtlich zweier Punkte:

a) Einfluß des Aggregatzustandes des Goldes auf die Reaktionswärme. Wie man aus der Diskontinuität zwischen 1050° und 1100° in den Figg. 1 und 2 sieht, wird beim Überschreiten der

¹⁾ Der Gang der Reaktionswärmen mit der Temperatur könnte, sofern systematische Versuchsfehler ganz ausgeschlossen sind, darin begründet sein, daß die spezifische Wärme vergasten Goldchlorürs größer ist als die Summe der spezifischen Wärmen festen Goldes und gasförmigen Chlors; daß dem so ist, kann aus dem positiven Vorzeichen der a -Werte (vgl. im Text) folgen, in die die besagte Differenz eingeht. Indessen reichen, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, die etwa zulässigen Annahmen über die Größe dieser Differenz nicht aus, um den Betrag des Ganges der Q -Werte zu erklären. Als zweite, im selben Sinne wirkende Ursache für die Inkonstanz von Q wäre eine bei höheren Temperaturen merklich werdende Dissoziation von Au_2Cl_2 in 2AuCl in Betracht zu ziehen. Eine Berücksichtigung der im Untersuchungsgebiete nur geringfügigen Dissoziation des Chlors in Atome würde sich im entgegengesetzten Sinne auswirken.

Tabelle 2.

Chlor unverdünnt; Bodenkörper Gold.
Sämtliche Drucke in mm Hg.

Vers. Nr.	t° C.	Cl ₂ in g durchges.	Cl ₂ in g/Std.	Au in mg	p' Au ₂ Cl ₂	Q VAN'T HOFF in Cal.	a · 10 ⁴	Q ₀ NERNST ¹⁾ in Cal.
14	500	17,51	6,4	1,0	0,008		—	—
15	500	17,34	4,3	0,8	0,006	—	—	—
12	650	8,19	1,8	6,4	0,11		—	—
13	650	28,36	49	10,5	(0,051)	—	—	—
4	800	5,42	4,9	16,2	0,408			— 19
24	800	12,84	2,6	38,1	0,405	— 21	+ 4	
3	900	4,78	1,1	33,6	0,960			— 19
8	900	12,16	6,1	81,5	0,916	— 23,5 ²⁾	+ 6	
5	1000	3,81	0,60	57,5	2,06			
6	1000	16,04	5,3	246,0	2,09			— 19
28	1000	5,12	1,7	77,9	2,08	— 25	+ 7	
39	1050	6,00	2,4	133,1	3,03			— 19
Mittel + 6								
35	1100	8,52	2,8	248,6	3,99	— 18,5	—	—
36	1200	7,07	2,4	326,5	6,31	— 21	—	—
38	1250	5,20	2,6	303,6	7,98		—	—

Erläuterungen: 1. Zur Zeichnung der Isobaren wurden die bei P beobachteten Goldchlorür-Partialdrucke $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}$ auf einen gleichen Chlordruck, und zwar den einer Atmosphäre bezogen; die umgerechneten Partialdrucke sind mit p' bezeichnet; die unkorrigierten Werte $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}$ und die zugehörigen beobachteten Gesamtdrucke P sind in der Tabelle nicht mit aufgeführt. In der Umrechnungsgleichung: $\frac{p'_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}}{p_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}} = \frac{760}{P}$ hebt sich die Vernachlässigung von $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}$ gegen P (vgl. Erläuterung 2 zu Tab. 1) gegen die entsprechende von p' heraus.

2. Zur Berechnung von Q nach VAN'T HOFF diene die für konstanten Druck gültige Formel:

$$Q = \frac{4,57 \cdot T_1 \cdot T_2 (\log p'_1_{\text{Au}_2\text{Cl}_2} - \log p'_2_{\text{Au}_2\text{Cl}_2})}{T_2 - T_1}.$$

3. Zur Berechnung der a -Werte und der Nullpunkts-Reaktionswärmen Q_0 nach NERNST benutzte man die Gleichung:

$$\log p'_{\text{Au}_2\text{Cl}_2} = - \frac{Q_0}{4,57 \cdot T} + a \cdot T,$$

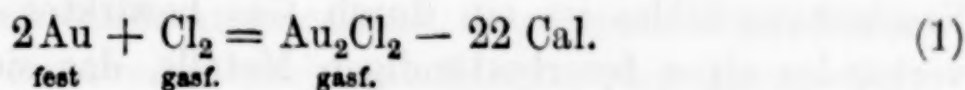
in die $p'_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}$ in Atmosphären einzusetzen ist.

¹⁾ Mit $a = + 6 \cdot 10^{-4}$ berechnet.

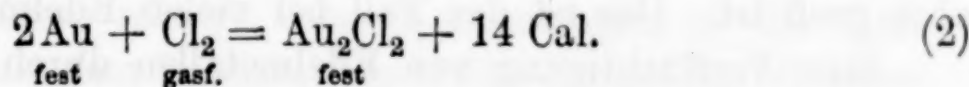
²⁾ Mit den gemittelten Massenwirkungskonstanten der Tab. 1, Spalte 11 berechnet, ergibt sich dasselbe Resultat.

Goldschmelztemperatur die Reaktion schwächer endotherm; der Wärmeverbrauch der Reaktion vermindert sich um den Wärmehergehalt des geschmolzenen Goldes. Die Differenz $-25 + 18,5 = -6,5$ Cal. kommt dem Doppelten der von Wüst¹⁾ zu $-3,13$ Cal. ermittelten atomistischen Schmelzwärme des Goldes sehr viel näher, als dem einfachen; pro Mol Chlor werden also zwei Grammatome Gold verbraucht, wie die Formel Au_2Cl_2 dies fordert.

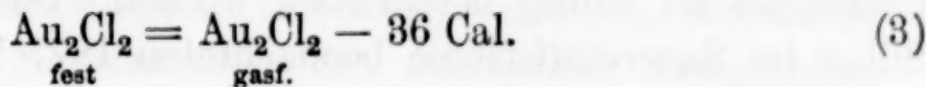
b) Sublimationswärme des Goldchlorürs. Aus den Reaktionswärmen wählen wir einen mittleren, etwa für 900° geltenden Betrag aus und setzen:



Nach calorimetrischen Messungen W. FISCHER's (vgl. die vorangehende Abhandlung) beträgt bei 0° die Bildungswärme festen Goldchlorürs aus festem Gold und gasförmigem Chlor $+16,8$ Cal. Bei 900° ist diese Bildungswärme kleiner, weil (vgl. die vorangehende Abhandlung) die spezifische Wärme festen Goldchlorürs größer ist, als die der Komponenten; man kann für diesen Temperaturbereich schätzungsweise setzen:



Subtrahiert man Gleichung (1) von Gleichung (2), so folgt:



Die Ungenauigkeit dieses Wertes kann bei der Inkonstanz der Reaktionswärme (1) und der Unsicherheit der Extrapolation der Bildungswärme (2) mehrere Calorien betragen. Die Sublimationswärme des Goldchlorürs im Temperaturbereich von etwa 900° wäre somit etwa gleich -36 ± 4 Cal. zu setzen. Auf den Absolutbetrag kommt es dabei nicht so entscheidend an, wie darauf, daß er negativ größer ist, als die positive Bildungswärme festen Goldchlorürs aus Gold und Chlorgas. Die bei der Bildung festen Goldchlorürs gewonnene Wärme ist somit kleiner als die bei der Vergasung aufzuwendende. Der Vorzeichenwechsel zwischen der exothermen Reaktion (2) — Bildung festen Goldchlorürs — und der endothermen Reaktion (1) — Bildung gasförmigen Goldchlorürs — ist damit auf die relativ schwierige Verdampfbarkeit des Goldchlorürs zurückgeführt, womit das

¹⁾ Wüst, Fortschritts-Ber. d. Ver. deutsch. Ingenieure 204 (1918), 46.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 176.

Anwachsen der Goldverflüchtigung bei höheren Temperaturen erklärt ist.

3. Verallgemeinerungen. R. BUNSEN hat für die Einwirkung von magmatischen Gasen auf Mineralien und Gesteine den Ausdruck Pneumatolyse geprägt, wobei zwischen ortsfesten pneumatolytischen Vorgängen und solchen unterschieden werden kann, die mit Stoff-Fortführung verbunden sind. Wenn es erlaubt ist, den Ausdruck nicht nur auf geochemische Reaktionen zu beschränken, so wäre also der von uns untersuchte Vorgang ein pneumatolytischer Goldtransport mit Hilfe von Chlor. Denn das Kennzeichnende des Erscheinungsbildes ist ein durch Gas bewirktes Lösen des Gitterverbandes eines feuerbeständigen Metalls, das sich in der Vorlage wieder als solches vorfindet.

Pneumatolytische Verflüchtigungen solcher Art müssen sich nach der hier für die Verflüchtigung des Goldes durch Chlor gewonnenen Erkenntnis überall da vorfinden, wo feuerbeständige Elemente mit Gasen Verbindungen eingehen, die zwar im heterogenen System leicht zerfallen, aber schwer flüchtig sind, deren chemische Widerstandsfähigkeit gegen Erwärmung also gering, deren physikalische aber groß ist. Das ist der Fall bei vielen Edelmetallverbindungen.

Eine Verflüchtigung von Edelmetallen durch Gase bei Temperaturen oberhalb des Zerfallgebietes der betreffenden festen Verbindungen ist häufig beschrieben worden. Die Verflüchtigung von Silber im Sauerstoffstrome beobachteten 1877 TROOST und HAUTEFEUILLE¹⁾ und 1913 v. WARTENBERG²⁾; über die Verflüchtigung bzw. „Zerstäubung“ von Iridium, Rhodium und Platin in Sauerstoff berichteten u. a. 1904 L. HOLBORN, F. HENNING und L. AUSTIN³⁾, 1905 F. EMICH⁴⁾, 1904 und 1908 L. WÖHLER zum Teil in Gemeinschaft mit W. WITZMANN⁵⁾ und 1906 V. KOHLSCHÜTTER.⁶⁾ Die Verflüchtigung von Platin und Iridium im Chlorstrome war TROOST und HAUTEFEUILLE, VICTOR MEYER mit C. LANGER⁷⁾ und L. WÖHLER

¹⁾ TROOST und HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 84 (1877), 946.

²⁾ v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. 19 (1913), 489.

³⁾ L. HOLBORN, F. HENNING und L. AUSTIN, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4 (1904), 87.

⁴⁾ F. EMICH, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 114, Abt. IIb (1905), 545.

⁵⁾ L. WÖHLER, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 448; L. WÖHLER u. W. WITZMANN, Z. Elektrochem. 14 (1908), 107.

⁶⁾ V. KOHLSCHÜTTER, Z. Elektrochem. 12 (1906), 869.

⁷⁾ VICTOR MEYER und C. LANGER, Pyrochem. Untersuchungen; bei Vieweg & Sohn, Braunschweig 1884.

mit S. STREICHER¹⁾ aufgefallen. Sehr verschiedene Erklärungsversuche liegen schon vor. Bei der elektrischen Zerstäubung überlagert sich bei hoher Strombelastung zweifellos ein physikalisches Phänomen dem chemischen. Für V. MEYER lag der Versuch nahe, die Dissoziation der Halogenmoleküle in Atome für ihre vergrößerte Wirksamkeit bei hohen Temperaturen verantwortlich zu machen. Die einleitend erwähnte Konstatierung KIRKE ROSE's, „Die Bildungswärme von Goldchlorid wechsele mit der Temperatur ihr Vorzeichen“, vergrößerte mehr den Grad des Paradoxen der Erscheinung, als daß sie dadurch erklärt wurde. Von EMICH und zeitweise von L. WÖHLER und V. KOHLSCHÜTTER wurde angenommen, es entstünden bei hohen Temperaturen neue, einstweilen noch unbekannte, endotherme Verbindungen. Indessen wurde diese Auffassung von KOHLSCHÜTTER hinsichtlich des Problems der Zerstäubung zugunsten einer physikalischen verlassen und von L. WÖHLER hinsichtlich der Verflüchtigung in Sauerstoff oder Chlor eingeschränkt. L. WÖHLER und STREICHER erkannten, daß die Sublimierbarkeit des betreffenden Stoffes von Bedeutung ist: „Allgemein kann jedenfalls auch ein exothermes Oxyd oder Chlorid unabhängig von der Beständigkeit der festen Phase sich verflüchtigen, solange seine Konzentration in der Gasphase kleiner bleibt, als dem Sublimationsdrucke entspricht.“²⁾ Hiermit ließe sich das Vorhandensein von vergasten Stoffen, deren Entstehung im festen Zustande exotherm erfolgt, verstehen, nicht aber die Vermehrung ihrer Konzentration mit wachsender Temperatur. Unsere an dem System Gold/Chlor gewonnene thermochemische Anschauung, wonach der Unterschied von Zersetzungswärme und Sublimationswärme der festen Verbindung das Entscheidende ist, deckt sich indessen, wie wir nach Abschluß dieser Arbeit fanden, vollkommen mit der Erkenntnis, die bereits v. WARTENBERG beim Silberoxyd gewonnen hatte. Nach v. WARTENBERG „bewirkt nur die sehr große Verdampfungswärme, daß im gasförmigen System bei den hohen Temperaturen das Oxyd stabil wird“. v. WARTENBERG gibt diese Verdampfungswärme für 1 Mol Ag_2O zu etwa -109 Cal. an, fügt indessen hinzu, daß zu einer genauen Überprüfung u. a. hin-

¹⁾ L. WÖHLER und S. STREICHER, Ber. 46 (1913), 1595.

²⁾ Für Sonderfälle blieb daneben die Annahme von endothermen Verbindungen bestehen; denn die Autoren setzen hinzu: „Nur wenn in der Vorlage niedrigerer Temperatur das Metall als solches sich niederschlägt, . . . wird bei dem geringen Dampfdrucke solcher Metalle eine flüchtige endotherme stöchiometrische oder Adsorptionsverbindung in Frage kommen.“

sichtlich des Molekularzustandes des vergasten Oxyds das Beispiel nicht sehr geeignet sei; denn der beobachtete Überföhrungseffekt ist verhältnismäßig gering und wird durch die Eigenflüchtigkeit des Silbers und die Löslichkeit von Sauerstoff im geschmolzenen Metall stark beeinflusst. Zudem fehlt beim Silberoxyd das Minimum im Gange der Metallverflüchtigung, das das Erscheinungsbild beim Golde so merkwürdig macht und nunmehr auch thermochemisch abgehandelt werden kann.

4. Die Goldverflüchtigung unterhalb 475° (vgl. Figg. 1 und 2; die Versuchsdaten finden sich in Tabb. 3 und 5).

Hinsichtlich der Bodenkörper im Tieftemperaturgebiet kann nach den Ergebnissen der vorangehenden Abhandlung kein Zweifel bestehen; auf Aurichlorid folgt in einem Gebiet, das nur 28° umfaßt, Aurochlorid, und auf dieses metallisches Gold. In der Gasphase ist im Gebiete der Sublimationskurve des Aurichlorids (Abschnitt I) zweifellos ebenfalls Aurichlorid enthalten. Nach den Ergebnissen über die Verdampfbarkeit des Aurochlorids erscheint es ferner ausgeschlossen, daß dieser Stoff in den Abschnitten II und III mit nennenswerten Partialdrucken an der Gasphase beteiligt ist¹⁾; die Verflüchtigung des Goldes wird also ebenfalls in einer Bildung von Goldchloridgas bestehen. Die Ergebnisse erlauben nun zweierlei, erstens eine Prüfung des Molekularzustandes des vergasten Goldchlorids und zweitens eine Übersicht über die Verflüchtigung des Goldes im gesamten Temperaturgebiet, beurteilt auf Grund der Konkurrenz zwischen Sublimationswärme und Dissoziationswärme der beteiligten Chloride.

a) Prüfung der Molekularformel vergasten Goldchlorids. Nach Tab. 3 ist die bei der Reaktion im Abschnitte III entwickelte Wärmemenge pro Mol vergasten Stoffes im Mittel $+25$ Cal.; im Abschnitte II, freilich nur durch ein Messungspaar belegt, $+9,5$ Cal.²⁾ Der Entstehung eines Mols gasförmigen Aurichlorids durch Verdampfung entsprechen nach der vorangehenden Abhandlung -26 Cal.; wie dort (S. 129) betont, ist dieser Wärmebetrag grundsätzlich unabhängig von der Molekulargröße des Goldchlorids; dasselbe gilt auch

¹⁾ Aus der Extrapolation der Geraden IV (Fig. 2) über den Schnittpunkt mit der Geraden III folgt, daß in den Gebieten I—III die Goldchlorürpartialdrucke äußerst klein sind.

²⁾ Gesichert wird die Neigung der Geraden II durch den Schnittpunkt der Geraden III mit der bei der Dissoziationstemperatur von Goldchlorür (282°) liegenden Ordinate und durch den Schnittpunkt der Geraden I mit der Ordinate bei 254° (Dissoziationstemperatur von Goldchlorid bei 1 Atm. Cl_2).

für die Reaktionswärmen + 25 und + 9,5, abgesehen von der kleinen Korrektur, die die Umrechnung von den wirklichen Drucken auf den Normaldruck mit sich bringt. In Fig. 2 kennzeichnen sich diese

Tabelle 3.

Unverdünntes Chlor; niedriges Temperaturgebiet. Sämtliche Drücke in mm Hg.

Vers.-Nr.	Bodenkörper	t° C	P = B + p	Cl ₂ in g durch- ges.	Cl ₂ in g/Std.	Au in mg	p _{Au₂Cl₆} bezogen auf p _{Cl₂} = P	p' _{Au₂Cl₆} bezogen auf p _{Cl₂} = 760	Q nach VAN'T HOFF in Cal.
50	Aurichlorid	240	778	4,48	0,74	64,1	2,00	2,00	—
49	Aurochlorid	258	770	5,14	1,3	130,1	3,50	3,41	+ 9,5
51	„	270	770	3,14	0,5	65,4	2,88	2,80	
22	Gold	311	754	8,73	1,7	46,5	0,722	0,740	+ 23
32	„	329	783	15,87	1,8	50,0	0,444	0,405	+ 26,5
7	„	350	770	16,32	6,4	23,3	0,198	0,190	+ 24,5
11	„	350	771	5,98	0,75	8,5	0,197	0,189	
30	„	362	775	11,98	2,7	11,9	0,138	0,130	+ 23,5
27	„	405	772	13,49	2,5	4,1	0,042	0,040	+ 26
37	„	450	760	23,67	3,0	2,1	0,012	0,012	

Mittel: + 25

Erläuterungen: 1. Zur Berechnung von $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$ diene der Ansatz, der bei Tab. 1 unter 3. erläutert ist; nur mußte, da es sich hier um unverdünntes Chlor handelt, $p_{\text{Cl}_2} = P$ gesetzt werden. Die Auswertung schließt die Annahme ein, daß in jedem Molekül des vergasten Chlorids 2 Atome Gold sind; der Wert von Q wird durch diese Annahme aber nicht betroffen.

2. Zur Umrechnung von p auf p' (Partialdruck des Goldchlorids bezogen auf den Chlordruck einer Atmosphäre) ist hier bei Gold als Bodenkörper die folgende Gleichung angewandt:

$$\frac{p'_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}}{p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}} = \frac{760^3}{P^3},$$

wobei die Annahme zugrunde liegt, daß in jedem Molekül des vergasten Chlorids 6 Atome Chlor sind. Über Aurochlorid als Bodenkörper mußte dementsprechend umgerechnet werden nach:

$$\frac{p'_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}}{p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}} = \frac{760^2}{P^2},$$

während $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$ über Aurichlorid als Bodenkörper unabhängig vom Chlordruck sein muß und deshalb keine Umrechnung erfuhr. Da die Gesamtdrucke im Beobachtungsbereich von einer Atmosphäre nicht sehr verschieden sind, ändert die hier erläuterte Umrechnungsart an den Partialdrucken und damit an den Q-Werten nur wenig.

3 Wärmebeträge dadurch, daß die Gerade I ungefähr ebenso steil ansteigt, wie die Gerade III fällt, während die Gerade II zwar ebenfalls fällt, aber unter viel kleinerem Winkel. Man kann nun diese

tensimetrisch-thermodynamisch ermittelten Wärmebeträge der Goldhalogenidverdampfung mit den nach der vorangehenden Abhandlung für die Goldhalogeniddissoziation bekannten Wärmebeträgen vergleichen. Festes Goldchlorid verbraucht danach $r \cdot 18,7$ Cal. beim Zerfall in Goldchlorür und Chlor und $r \cdot 27,0$ Cal. zum Zerfall in die Elemente, wenn r den Polymerisationsgrad je nach der Formel AuCl_3 , Au_2Cl_6 , Au_3Cl_9 usw. bedeutet. In Tab. 4 sind unter a) einige Möglich-

Tabelle 4.

Reaktion	Reaktionswärmen in Cal.	
	a) Aus Dissoziationsmessungen an festen Bodenkörpern und der Bildungswärme eines Mols verdampften Aurichlorids aus festem Aurichlorid berechnet	b) Nach Tab. 3 thermodynamisch aus der Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigungsreaktion berechnet ¹⁾
Abschnitt II:		
1. $\text{AuCl} + \text{Cl}_2 = \text{AuCl}_3$ fest gasf. gasf.	- 7	} + 9,5
2. $2 \text{AuCl} + 2 \text{Cl}_2 = \text{Au}_2\text{Cl}_6$ fest gasf. gasf.	+ 11	
3. $3 \text{AuCl} + 3 \text{Cl}_2 = \text{Au}_3\text{Cl}_9$ fest gasf. gasf.	+ 30	
4. $4 \text{AuCl} + 4 \text{Cl}_2 = \text{Au}_4\text{Cl}_{12}$ fest gasf. gasf.	+ 49	
Abschnitt III:		
5. $\text{Au} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2 = \text{AuCl}_3$ fest gasf. gasf.	+ 1	} + 25
6. $2 \text{Au} + 3 \text{Cl}_2 = \text{Au}_2\text{Cl}_6$ fest gasf. gasf.	+ 28	
7. $3 \text{Au} + \frac{9}{2} \text{Cl}_2 = \text{Au}_3\text{Cl}_9$ fest gasf. gasf.	+ 55	
8. $4 \text{Au} + 6 \text{Cl}_2 = \text{Au}_4\text{Cl}_{12}$ fest gasf. gasf.	+ 82	

keiten mit den Werten aus Dissoziationsmessungen und der Bildungswärme eines Mols verdampften Goldchlorids berechnet. Von den 8 geprüften Gleichungen kommen nur die unter Nr. 2 und 6 mit Goldchloriddampf der Formel Au_2Cl_6 den Werten der Spalte b nahe. Hiernach scheint es, als ob für vergastetes Aurichlorid nur die Formel Au_2Cl_6 in Betracht kommt. Vgl. aber dazu S. 135 untere.

b) Überblick über die Gesamt-Thermochemie der Goldverflüchtigung. Goldchlorür sublimiert schwer, dissoziiert aber

¹⁾ Über die Unabhängigkeit dieser Beträge von der Berechnungsart vgl. die Erläuterungen zu Tab. 3.

leicht; die Folge ist, wie im ersten Teile geschildert, eine mit der Temperatur steigende endotherme Goldverflüchtigung. Goldchlorid sublimiert im Vergleiche zur Dissoziierbarkeit verhältnismäßig leicht; die Folge ist der im Goldgebiete mit wachsender Temperatur sinkende Betrag des auf das Goldchlorid entfallenden Teiles der Goldverflüchtigung. In der folgenden Zusammenstellung sind diese entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge in ihren ursächlichen Beziehungen zusammengestellt.

Vorgang	Wärme- entwicklung, wenn das Reaktions- produkt fest ist; in Cal.	Sublimations- wärme des Reaktions- produktes in Cal.	Wärme- entwicklung, wenn das Reaktions- produkt gasförmig ist.
Sublimation von Goldchlorid	—	— 26	negativ
Goldchlorür + Chlor → Goldchlorid .	+ 37	— 26	positiv
Gold + Chlor → Goldchlorid	+ 54	— 26	positiv
Gold + Chlor → Goldchlorür	+ 14	— 36	negativ

Zur Erklärung für das Minimum im Gesamtkurvenbilde genügen die sich in der letzten Spalte ergebenden Vorzeichen; sie verlaufen von negativ über positiv zu negativ. Damit ist die Deutung für das Minimum der Goldverflüchtigung bei steigender Temperatur gegeben. Hieran könnte sich nichts ändern, wenn etwa der Polymerisationsgrad verdampften Goldchlorids größer als 2, die Formel also ein Multiplum von Au_2Cl_6 sein sollte.

c) Zusatz betreffend die Molekularformel vergasten Goldchlorids. Es lag nahe, hier ähnlich vorzugehen, wie beim Goldchlorür. Eine Untersuchung über die Druckabhängigkeit der Goldüberführung bei konstanter Temperatur versagte indessen. In Tab. 5 sind für 280 und 329° unter p_{Cl_2} , wie in Tab. 1, die Chlorpartialdrucke und unter $p_{\text{Au}_2\text{Cl}_6}$ die Partialdrucke der vergasten Goldverbindung angegeben. Würde diese Verbindung nach der allgemeinen Formel $\text{Au}_m\text{Cl}_{2n}$ im Molekül nicht 2 Atome Gold, sondern ein Multiplum von 2 enthalten, so würde dies nur eine Parallelverschiebung der logarithmischen Werte bedeuten. Aus der logarithmierten allgemeinen Massenwirkungsgleichung

$$\log p_{\text{Au}_m\text{Cl}_{2n}} = k + n \log p_{\text{Cl}_2}$$

kann man durch paarweise Einsetzung der in den letzten Spalten der Tab. 5 gegebenen Zahlenwerte den Betrag des Exponenten n ermitteln. Für die Versuchspaare $\log p_{\text{Au}_m\text{Cl}_{2n}} = 9,65$ (Nr. 32) bzw. 8,70 (Nr. 29—41) sowie $\log p_{\text{Cl}_2} = 2,89$ bzw. 2,68 folgt $n = 4,5$. Die

Tabelle 5.
Wechselnder Chlorderuck; Bodenkörper Gold.
Sämtliche Drucke in mm Hg.

Vers. Nr.	cm ³ N ₂ bei Normalbedingungen	cm ³ As ₂ O ₃	P = B ¹⁾	Cl ₂ in g durchges.	Cl ₂ in g/Std. n.	Vol.-Proz. Cl ₂ im Gasstrom	pCl ₂	Au in mg	P _{Au₂Cl₆} bezogen auf pCl ₂	log pCl ₂	log p _{Au₂Cl₆}
t = 280°											
48	45,1	20,6	755	2,20	0,44	33,1	250	0,35	0,0072	2,398	7,86 - 10
47	34,0	49,2	752	5,09	0,73	61,0	459	17,47	0,283	2,662	9,452 - 10
t = 329°											
43	40,9	17,5	766	1,77	0,89	31,7	243	0,02	0,0005	2,386	6,7 - 10
29	34,5	49,3	764	4,52	1,1	60,7	464	2,52	0,0465	2,666	8,668 - 10
40	31,0	49,1	760	3,92	0,78	63,2	480	2,42	0,0533	2,681	8,727 - 10
46	25,1	40,8	770	4,80	3,2	63,8	491	2,61	0,0480	2,691	8,681 - 10
31	27,4	46,8	764	5,47	0,91	64,9	496	3,26	0,0531	2,696	8,725 - 10
41	26,7	48,7	765	5,47	1,4	66,4	508	3,42	0,0571	2,706	8,757 - 10
45	10,8	50,0	757	7,23	2,4	83,4	631	8,6	0,135	2,800	9,130 - 10
32	—	—	783 ²⁾	15,87	1,8	100	783	50,0	0,444	2,894	9,647 - 10

Erläuterungen: Hier gilt dasselbe wie das bei Tab. 1 unter 1. bis 3. Gesagte; der maßanalytische Umrechnungsfaktor ist hier 0,09664.

Bei Versuch Nr. 48—41 wurde das Gold mikrochemisch bestimmt.

¹⁾ Vgl. S. 141.

²⁾ P = B + p.

Molekularformel Au_2Cl_6 fordert aber $n = 3$. Übersichtlicher gestaltet sich der Vergleich für 329° graphisch in Fig. 3, in der die aus den beobachteten Werten folgende Neigung der Kurve durch die ausgezogene Linie wiedergegeben ist und die für $n = 3$ und $n = 6$

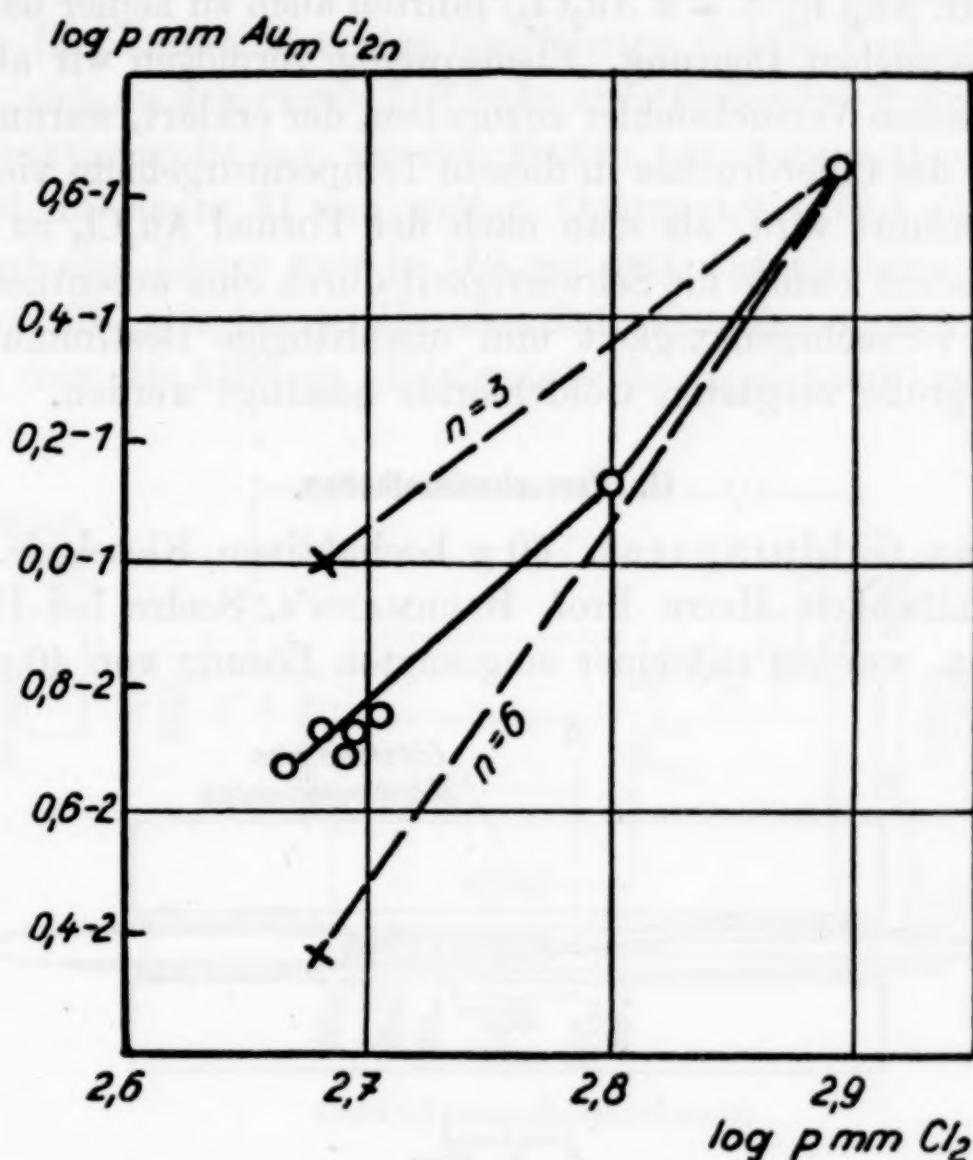


Fig. 3.

Isotherme Abhängigkeit des Chlorgold-Partialdrucks vom Chlor-Partialdruck bei $= 329^\circ$ in logarithmischer Darstellung. Die ausgezogenen Linien beziehen sich auf beobachtete, die gestrichelten auf berechnete Werte.

gültigen Neigungen durch die gestrichelten Linien dargestellt werden.¹⁾ Der Punkt bei $p_{\text{Cl}_2} = 631$ mm ist nur durch den einen Versuch Nr. 45 belegt; aber das Partialdruckgebiet zwischen $p_{\text{Cl}_2} = 464$ —508 mm durch 5 unter sehr verschiedenen Strömungsbedingungen ausgeführte Messungen. Wäre die Formel des vergasteten Goldchlorids Au_2Cl_6 , so hätte man in diesem Gebiete rund doppelt so große Mengen überführten Goldes finden müssen, als in Wirklichkeit auftraten. Das

¹⁾ Daß in der Figur alle 3 Kurvenzüge als von einem Punkte ausgehend gezeichnet wurden, war willkürlich; es kommt nur auf den Vergleich ihrer Neigung an.

Ergebnis, wonach vergastetes Goldchlorid zum Teil höher polymer, etwa von der Formel Au_3Cl_9 oder $\text{Au}_4\text{Cl}_{12}$ erscheint, vermögen wir zurzeit nicht mit der aus der Isobaren abgeleiteten Formel Au_2Cl_6 zu vereinbaren. Annahmen über Dissoziations-Gleichgewichte in der Gasphase (z. B. $\text{Au}_4\text{Cl}_{12} \rightleftharpoons 2 \text{Au}_2\text{Cl}_6$) führten auch zu keiner befriedigenden, einheitlichen Deutung. Ebensowenig vermögen wir aber einen systematischen Versuchsfehler anzugeben, der erklärt, warum bei Verringerung des Chlordruckes in diesem Temperaturgebiete viel weniger Gold überführt wird, als man nach der Formel Au_2Cl_6 zu erwarten hat. Vielleicht könnte die Schwierigkeit durch eine wesentliche Steigerung der Versuchsgenauigkeit und unabhängige Bestimmungen der Molekulargröße vergasteten Goldchlorids beseitigt werden.

II. Versuchseinzelheiten.

1. Das Goldpräparat. 60 g hochaktiven Kieselgels, das wir der Freundlichkeit Herrn Prof. BACHMANN's, Seelze bei Hannover, verdanken, wurden mit einer eingedampften Lösung von 40 g Gold in

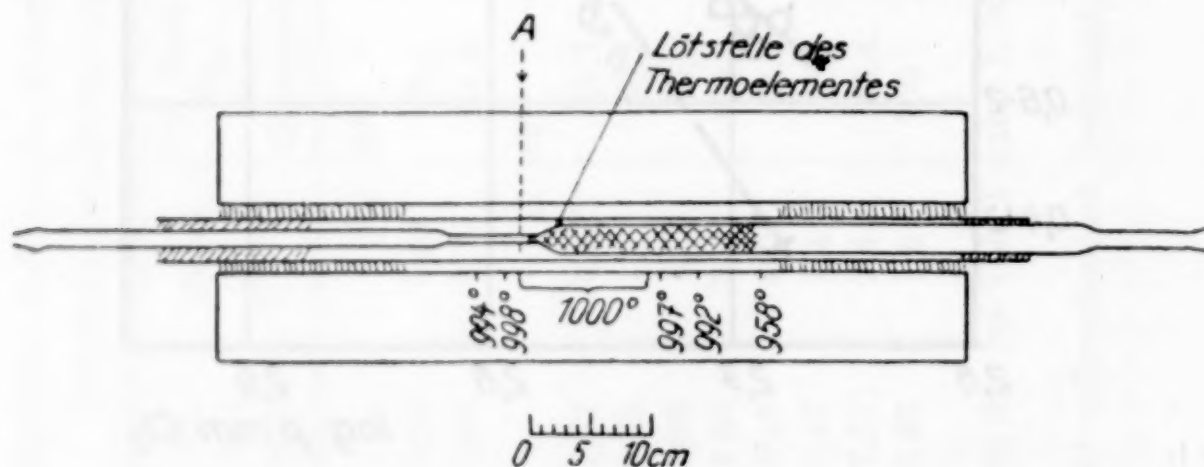


Fig. 4.

Quarzreaktionsrohr und Ofen.

Königswasser getränkt. Durch Eintrocknen und gelindes Glühen der Masse wurde das Goldchlorid zerstört und das Gel mit metallischem Golde imprägniert, wobei es zu einem lockeren Pulver zerrieselte. Man erhitzte das Präparat auf $1300\text{--}1400^\circ$, also über den Goldschmelzpunkt und erhielt dabei eine bröcklige Masse von körniger Struktur und rosa Farbe, die von mikroskopischen Goldteilchen durchsetzt war. War bei Versuchen unter 290° das Bodenkörpergold chloriert worden, so wurde das Chlorid vor jedem neuen Versuche zunächst durch Glühen wieder zerstört.

2. Das Reaktionsrohr (Fig. 4) bestand aus Quarz. Die 25 mm weite rechte Hälfte wurde auf eine Länge von etwa 160 mm in abwechselnden Schichten mit Gold/Kieselgel und Quarzgut-Stückchen

beschickt. Nach links schloß sich an diesen Teil ein etwa 70 mm langes, enges Rohr an, dessen lichte Weite an der Ansatzstelle nur 1 mm betrug. In diesem Teile war die Strömungsgeschwindigkeit des von rechts aus dem Goldpräparat kommenden Gasstromes sehr groß, wodurch eine Rückdiffusion des Gases verhindert wurde. Die Verdichtung des überführten Goldes fand erst in einem dritten, sich an den engen Teil links anschließenden Rohrstücke statt. Das Reaktionsrohr lag, an den Enden mit Asbest abgedichtet und gestützt, in einem 31 mm weiten Quarzgutrohr und dieses, beiderseits auf eine Länge von je 150 mm mit Asbestschnur abgedichtet, in einem 610 mm langen Heraeusofen. Zur Temperaturmessung benutzte man bis 350° ein „Edelmetall-Thermoelement“ von HERAEUS,

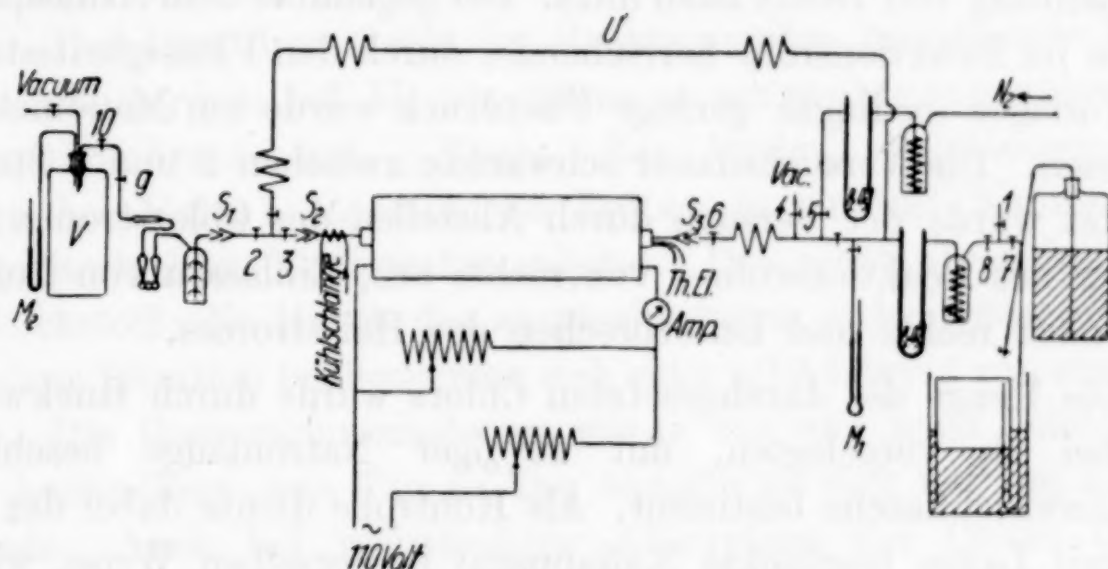


Fig. 5.

Gesamtversuchsanordnung.

darüber ein Platin/Platinrhodiumelement. Das Temperaturgefälle für 1000° ist aus Fig. 4 abzulesen. Die Temperatur des mittleren Ofenraumes war während eines Versuches in höheren Gebieten auf $\pm 3^{\circ}$, in tieferen auf $\pm 1^{\circ}$ konstant. Die Art der Heizung ist aus der Schaltungsskizze Fig. 5 ersichtlich.

3. Versuche mit unverdünntem Chlor. Vor Versuchsbeginn trocknete man zunächst das Reaktionsrohr, indem man von rechts her durch die Hähne 5 und 6 (Fig. 5) einen getrockneten Stickstoffstrom hindurchschickte, während gleichzeitig die betreffende Versuchstemperatur eingestellt wurde. Die Vorlagen waren währenddessen bei dem Verbindungsschliffe S_2 abgenommen. Bei Versuchsreihen unterhalb 290° ging der Stickstoffstrom beim Vorbereiten des Versuchs durch die Umwegsleitung U in umgekehrter Richtung und trat bei S_3 aus. Das sollte verhüten, daß nicht während des Aus-

glühens Goldchloridreste von einem vorhergehenden Versuche in den linken Teil des Reaktionsrohres sublimierten. Die Füllung des Reaktionsrohres mit Chlor geschah durch die Umwegsleitung. Man schloß zunächst bei S_1 die Vorlagen an, setzte das Kühlwasser bei S_2 in Gang und evakuierte mit der Wasserstrahlpumpe von Hahn 4 aus das Gerät zwischen den Hähnen 1 und 2, während Hahn 6 geschlossen blieb. Bei Hahn 1 wurde dann eine Chlorflasche angeschlossen und nun der evakuierte Raum mit Chlor gefüllt, wobei man Sorge trug, das Chlor in das eigentliche Reaktionsrohr nur anteilweise durch Hineinschleusen mittels der Hähne bei 2 und 3 einzulassen. Nach Wiederholung solcher Füllungen begann der eigentliche Versuch durch Ausschalten der Umwegsleitung und Ansetzen des Chlorstromes in der Richtung von rechts nach links. Der gegenüber dem Atmosphärendrucke im Reaktionsrohr herrschende, durch den Flüssigkeitsstand in den Vorlagen bedingte geringe Überdruck wurde am Manometer M_1 abgelesen. Die Versuchsdauer schwankte zwischen 2 und 8 Stunden. Beendet wurde der Versuch durch Abstellen des Chlorstromes, Evakuieren des Reaktionsrohres von rechts aus, Einlassen von Luft von links nach rechts und Unterbrechen des Heizstromes.

Die Menge des durchgesetzten Chlors wurde durch Rückwägung der bei S_1 vorgelegten, mit 20%iger Natronlauge beschickten Glockenwaschflasche bestimmt. Als Kontrolle diente dabei der ebenfalls mit Lauge beschickte Kaliapparat in derselben Weise, wie das in der vorangehenden Arbeit bei der Bestimmung der Dampfdrucke von Goldchlorid geschehen war.

Zur Analyse der überführten Goldmenge schnitt man vom Reaktionsrohre den linken Teil neben der engsten Stelle bei A (Fig. 4) ab, entfernte aus diesem mit Königswasser alles Gold und fällte aus der Lösung nach Entfernen der Hauptmenge Säure und schwachem Überneutralisieren das Gold durch Wasserstoffsuperoxyd nach VANINO und SEEMANN.¹⁾ Das Metall wurde auf einem Frittenfilter gesammelt, bei 350° getrocknet und nach dem Trocknen nochmals ausgewaschen.

4. Versuche mit Chlor-Stickstoffgemischen. Als Gasometer zur Herstellung der Mischungen (vgl. Fig. 5 rechts unten) dienten zwei, mit entgegengewandten Öffnungen ineinander gestellte Filtrierstutzen, deren innerer etwa 5 Liter faßte; als Gasometerflüssigkeit benutzte man eine mit Chlor gesättigte Phosphorsäurelösung der Dichte 1,35. Der Gasometer wurde von Hahn 1 aus durch

¹⁾ VANINO und SEEMANN, Ber. 32 (1899), 1968.

ein zweimal umgebogenes, bis auf den Boden des inneren Filtrierstutzens reichendes Glasrohr gefüllt und zwar der besseren Mischung der Gase halber anteilweise abwechselnd mit Chlor und Stickstoff; zur Verbesserung des Diffusionsausgleiches überließ man das Gemisch noch über 10 Stunden lang sich selbst und rührte es zudem noch gelegentlich mit einem in der Figur nicht gezeichneten Rührer. Zur Entnahme des Gasgemisches stellte man einen Überdruck her, indem man aus einer Phosphorsäure-Vorratsflasche (in der Fig. 5 rechts) Sperrflüssigkeit zufließen ließ. Freilich reichte das nicht aus, um den Widerstand der Vorlagen zu überwinden und man mußte den Überdruck durch Erzeugung eines Unterdruckes links von den Vorlagen unterstützen. Man benutzte dazu eine Pufferflasche V , in der ein geringer am Manometer M_2 abzulesender Unterdruck hergestellt wurde. Der über dem Golde im Reaktionsrohr herrschende Druck wurde, wie vordem bei M_1 abgelesen; er schwankte gegenüber dem Atmosphärendrucke um ± 2 mm. Zur Analyse des Gasgemisches wurden bei Hahn 1 entnommene Proben in ein mit Kaliumjodidlösung beschicktes Eudiometer geleitet. Das nicht absorbierte Gas war Stickstoff; die Menge des ausgeschiedenen Jodes entsprach dem Chlor; zur Titration bediente man sich einer $n/10$ -Lösung von arseniger Säure. Die Gaszusammensetzung wurde vor und nach jedem Versuche kontrolliert; von Tag zu Tag änderte sie sich nur um Zehntel Prozente. Auch bei vollständiger Absorption des Chlors in der Glockenwaschflasche wurde der Kaliapparat schwerer; denn der Strom des nicht absorbierten Stickstoffs sättigte sich im Glockenapparat mit Wasserdampf und gab diesen erst in dem Trockenrohr des Kaliapparates wieder ab; bei den Versuchen mit unverdünntem Chlor war alles bereits in der Glockenwaschflasche zurückgeblieben und es hatte überhaupt kein Strom irgendeines Gases die Vorlage passiert. Im übrigen verfuhr man hier wie bei den Versuchen mit unverdünntem Chlor; nur war es bei den meisten Versuchen der Tab. 5 nötig, die geringen, hier überführten Goldmengen mikrochemisch zu messen, wobei man sich eines Verfahrens nach K. FUCHS¹⁾ bediente. Nach dem Wegdampfen des Säureüberschusses wurde die Goldlösung neutralisiert, mit Cyankalium versetzt und bei 80—100° zwischen einer Platinkathode von 10 cm² einseitiger Oberfläche und einer kleineren Platinanode 2 Stunden lang mit einem Strome von 3,5 bis 4 Volt elektrolysiert.

¹⁾ K. FUCHS, Mikrochemie, Jahrg. 1 (1923), 86.

5. Beweise für die Erreichung des Gleichgewichtes zwischen Bodenkörper und Gasphase. a) Von Versuch Nr. 7 an wurde in die Gold/Kieselgelmasse noch eine 15 g schwere Golddrahtspirale eingebettet und so die Menge und die Oberfläche des Goldes vermehrt. Es war dies ohne Einfluß auf das Ergebnis; z. B. betrug der Goldchlorür-Partialdruck (Tab. 2): ohne Goldspirale bei 800°, 0,408 mm (Vers. Nr. 4), mit Goldspirale 0,405 mm (Vers. Nr. 24).

b) Im Bereiche der verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten war die überführte relative Goldmenge von dieser unabhängig, wie folgende Beispiele zeigen:

Vers.-Nr.	t°	Strömungsgeschwindigkeit Cl_2 in g pro Std.	$p_{\text{Au}_2\text{Cl}_2}$ mm
5 } Tab. 2	1000	0,60	2,06
28 }	1000	1,7	2,08
6 }	1000	5,3	2,09
11 } Tab. 3	350	0,75	0,197
7 }	350	6,4	0,198

Erst eine extreme Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit (Versuche Nr. 12 und 13 der Tab. 2) vermochte einen sehr wesentlichen Fehler des Resultates zu verursachen; offenbar geht selbst bei ziemlich tiefen Temperaturen die Sättigung des Gasstromes mit Chlorgolddampf sehr schnell vonstatten. Daß auch bei Chlor-Niederdrucken alsbald ein stationärer Zustand erreicht worden war, wurde bereits an Hand der Versuche bei 329° (Nr. 29—41, vgl. Fig. 3) betont.

c) Versuch Nr. 50 (Tab. 3) lieferte einen Punkt der Aurichlorid-dampfdruckkurve. Der Bodenkörper bei diesem Versuche war ursprünglich metallisches Gold gewesen. W. FISCHER hatte (vgl. die vorangehende Abhandlung) die Dampfdruckkurve des Aurichlorids bestimmt, indem er von Aurichlorid als Bodenkörper ausging. Wie die Figg. 1 und 2 zeigen, liegt jener von R. JUZA in seinem Versuche Nr. 50 gemessene Dampfdruck auf dieser Kurve.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1928.

Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen in Cadmium und Kupfer.

Von G. TAMMANN, A. HEINZEL und F. LAASS.

Mit 2 Figuren im Text.

Wenn bei der Lösung eines Metalles sich keine Gase entwickeln, so bleibt ein Teil der Beimengungen als ein zartes Häutchen zurück. Die mikroskopische Untersuchung dieses Häutchens gibt einen Aufschluß über die Verteilung der zurückgebliebenen Beimengungen im ursprünglichen Metallplättchen. In dieser Beziehung hat dieses Verfahren Vorteile gegenüber dem gewöhnlich gewählten, der möglichst vollständigen Lösung und der darauf folgenden Bestimmung der einzelnen Bestandteile nach dem gewöhnlichen analytischen Gange. In einzelnen Fällen ist der Nachweis von Beimengungen nach jenem Verfahren nicht nur bequemer, sondern auch empfindlicher als der nach dem üblichen Gange. Besonders wenn es sich um die Bestimmung ein und derselben Beimengung handelt, und sie häufig auszuführen ist, kann die Untersuchung von Rückständen auf mikroskopischem oder mikrochemischem Wege eine erhebliche Erleichterung und Vergrößerung der Empfindlichkeit des Nachweises sowie der Genauigkeit ihrer Bestimmung bringen.

Die Grenze des Nachweises von Pb, Bi, Sb und Sn im Cadmium.

Es wurden zu flüssigem Cadmium 0,1, 0,05, 0,02 und 0,01% der genannten Metalle hinzugefügt, die Reguli gewalzt und im harten Zustande in 50%iger Ammoniumnitratlösung gelöst und die zurückgebliebenen Häutchen bei 30facher Vergrößerung untersucht.

Die Beimengungen der zugefügten Metalle sind als schwarze Streifen bis zum Gehalt von 0,02% der Beimengung deutlich zu erkennen, bei 0,01% aber entweder nicht mehr oder nur in einzelnen Fällen.

Die schwarzen Streifen liegen hauptsächlich an den Rändern der durch das Walzen entstandenen Lamellen.

Die Empfindlichkeit des Nachweises der Beimengungen läßt sich noch etwas durch Erhitzen des harten Plättchens auf eine

Temperatur oberhalb der betreffenden eutektischen steigern, da sich dann das flüssige an den Beimengungen reiche Eutektikum um die Kristallitengrenzen zieht, und nach dem Auflösen des Cadmiums in etwas größeren Partikeln zurückbleibt. Bei einem Gehalt von 0,01% Zinn eines auf 250° erhitzten Plättchens waren die schwarzen Zinneteilchen in Bändern um die aufgelösten Cadmiumkristallite geordnet und sehr deutlich zu erkennen.

Es können also Mengen von Pb, Bi, Sb und Sn zwischen 0,04 und 0,02 mg in 200 mg Cd noch deutlich erkannt und, wenn man will, durch die Mikroanalyse bestimmt werden.

F. MYLIUS¹⁾ hat zur Bestimmung geringer Beimengungen in Metallen diese zuerst in Salze übergeführt, durch Auskristallisieren der Hauptmenge des Salzes (etwa 0,97) die Beimengungen in der Mutterlauge angereichert, und dann in dieser die Beimengungen bestimmt.

In 120 g Cadmium „Kahlbaum“ fand er: 0,005% Pb, 0,001% Fe und eine Spur Zn. Die Bleimenge betrug 6 mg, war also 150mal größer als die bei dem Rückstandsverfahren nachgebliebenen Menge. Nach dem Rückstandsverfahren können also viel kleinere, absolute Mengen der Beimengungen noch nachgewiesen werden als nach dem Anreicherungsverfahren, dagegen erlaubt diese durch Erhöhung der Ausgangsmenge kleinere Konzentrationen der Beimengungen zu erfassen.

Betreffs der Schnelligkeit der Ausführung ist das Rückstandsverfahren dem Anreicherungsverfahren sehr überlegen.

Der Nachweis des Goldes in Quecksilber²⁾ durch Lösen des goldhaltigen Quecksilbers in Salpetersäure und Messen des Goldkornes vereinigt die Vorteile beider Verfahren und behält daher bis zu viel geringeren Goldkonzentrationen (10^{-7} % Au) seine Anwendbarkeit.

Die Grenze des Nachweises von Beimengungen im Kupfer.

Zur Einführung bekannter Mengen von Beimengungen in Kupfer wurde dasselbe in einem Freiburger Porzellanrohr unter einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen, die betreffenden Beimengungen in Form einer Vorlegierung zugesetzt und zur guten Mischung mit einem Magnesiumstäbchen gerührt. Der so erhaltene Regulus wurde mit konzentrierter Salpetersäure abgeätzt, dann zu Plättchen

¹⁾ F. MYLIUS, Z. anorg. Chem. 74 (1912), 414.

²⁾ F. HABER, Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 180.

von 0,2 mm Dicke ausgewalzt und die Plättchen nochmals mit Salpetersäure abgebeizt. Zur Auflösung der Bleche wurde eine verdünnte Ammoniumpersulfatlösung (7,5%) benutzt, um eine Gasentwicklung während der Auflösung zu vermeiden, welche die zurückbleibenden Häutchen zerreißt. Die Auflösung der Plättchen von ungefähr 0,2 g in je 25 cm³ Lösung dauerte etwa 16 Stunden. Das umgeschmolzene und wie oben beschrieben behandelte Kupfer hinterläßt nach dem Auflösen keine zusammenhängenden Häutchen, sondern nur 10—20 sehr kleine dunkle Teilchen. Es hat also das Kupfer beim Schmelzen im Porzellanrohr nur sehr wenig Silicat aufgenommen.

1. Die Rückstände beim Auflösen von Sb-, Bi- und Pb-haltigem Kupfer.

Antimon löst sich in Kupferkristallen bis zu 8% nach H. REIMANN auf.¹⁾ Dementsprechend bleibt nach der Auflösung eines nach dem Walzen über die eutektische Temperatur bei 650° auf 950° C erhitzten Kupferplättchens mit 1% Sb ein zusammenhängendes grau-weißes Häutchen zurück, auf dem die Korngrenzen als durchsichtige Linien zu erkennen sind. Das Antimon ist also homogen in den Kristalliten verteilt gewesen. Ein ebenso behandeltes Kupferblech mit 0,1% Sb hinterließ nur wenige Teilchen, deren Menge etwas größer war als die des Elektrolytkupfers. Bei der Auflösung eines Cu-Plättchens mit 0,01% Sb ist ein Unterschied der zurückbleibenden Teilchen im Vergleich zu denen beim Auflösen von Kupfer ohne Antimonzusatz nicht mehr festzustellen.

Ein Kupferplättchen mit 1% Bi, welches nach dem Walzen auf 950° C erhitzt war, hinterläßt nach dem Auflösen ein nur teilweise zusammenhängendes Häutchen, und solche mit 0,1 und 0,01% Bi gaben Rückstände wie bei gleichem Antimonzusatz. Die Grenze des Nachweises von Sb und Bi in Kupfer liegt bei etwa 0,1%.

Der Rückstand eines Kupferplättchens mit 0,1% Pb hinterläßt weiße Hautfetzen, bestehend aus PbSO₄. Auch ein Plättchen mit 0,01% Pb hinterläßt noch Teilchen, deren Menge größer ist als die beim Kupfer.

2. Der Nachweis von Kupfersulfür im Kupfer.

Der Schmelzpunkt des Eutektikums von Cu und Cu₂S liegt bei 1060° C. Erhitzt man ein Plättchen mit 0,1% Cu₂S auf 1000° C, so hinterbleibt nach dem Auflösen ein Häutchen, dessen Struktur

¹⁾ H. REIMANN, Z. f. Metallkunde 12 (1920), 321.

Figur 1 wiedergibt. Die ursprünglichen Kristallitengrenzen sind im Häutchen durch ausgeschiedenes Cu_2S zu erkennen, und innerhalb der Kristallitenfelder befinden sich ebenfalls Ausscheidungen von Cu_2S . Erhitzt man hingegen die Plättchen über die eutektische Temperatur auf 1075°C , so sind im Rückstande die Cu_2S -Teilchen nur an den ursprünglichen Grenzen der Kupferkristallite ausgeschieden (Fig. 2). Wie auch sonst haben sich diese Beimengungen bei Überschreitung der eutektischen Temperatur um die Korngrenzen gezogen. Die Löslichkeit des Cu_2S im kristallisierten Kupfer bei 1000°C kann also nicht größer sein als $0,1\%$.



Fig. 1.



Fig. 2.

Ein Kupferplättchen mit $0,01\%$ Cu_2S hinterläßt nur einzelne Teilchen oder Hautstückchen, deren Menge aber etwa doppelt so groß ist als bei der Auflösung des Kupfers. Es lassen sich also noch $0,002\%$ Schwefel nach der Auflösung des Kupferplättchens erkennen.

3. Der Nachweis von Gold in Kupfer.

Ein Kupferplättchen mit $0,1\%$ Gold hinterläßt ein schwarzes Klümpchen von etwa $0,1\text{ cm}^3$ Inhalt, bestehend aus feinem Goldpulver. Während der Auflösung des Plättchens bedeckt sich dasselbe mit einem schwarzen Saume von feinverteiltem Gold. Entsprechend der Verkleinerung des Plättchens beim Auflösen schrumpft dieser Goldsaum zusammen. Bei einem Goldgehalt von $0,01\%$ war das schwarze Goldklümpchen noch deutlich zu erkennen, nicht mehr aber bei einem Goldgehalt von $0,001\%$.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1928.

Zur Bestimmung der Löslichkeitskurven von Mischkristallen bei kleinen Konzentrationen und die Verlagerung der Zwischensubstanz beim Erhitzen.

VON G. TAMMANN UND A. HEINZEL.

Mit 6 Figuren im Text.

Die Bestimmung der Löslichkeit kleiner Beimengungen in Metallen.

Wenn in einem Metall *A* ein fremdes Metall *B* sich in geringer Menge löst, so wird, wenn der *B*-Gehalt des Metalls unter dem *B*-Gehalt des gesättigten Mischkristalls liegt (*a* Fig. 1), die Beimengung im Rückstand homogen verteilt zurückbleiben. Wenn da-

gegen der *B*-Gehalt (*b* Fig. 1) den des gesättigten Mischkristalls übertrifft, so werden an den früheren Korngrenzen noch Anhäufungen des *B*-Metalls oder seiner Reaktionsprodukte zu bemerken sein. Der *B*-Gehalt, bei dem diese gerade verschwinden, entspricht dem des gesättigten Mischkristalls bei der Temperatur des binären Eutektikums. Nimmt die Löslichkeit von *B* in *A* mit sinkender Tem-

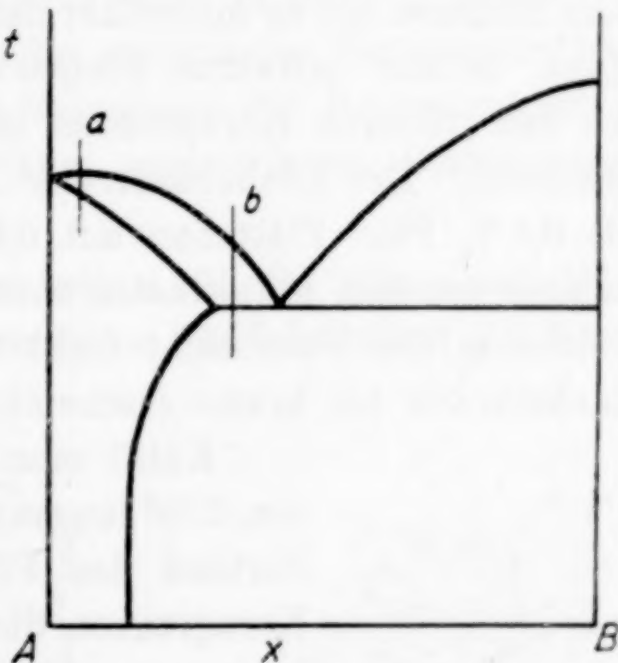


Fig. 1.

peratur ab, so müßten sich in dem Rückstande des auf eine bestimmte Temperatur erhitzten Metalls regellos verteilte Anhäufungen von *B* finden, welche der Ausscheidung von *B*- oder *B*-reichen Mischkristallen aus den *A*-reichen Mischkristallen entsprechen. Es müßte daher möglich sein, für eine Reihe von Temperaturen die *B*-Gehalte zu bestimmen, bei denen im Rückstand die *B*-Teilchen keine Anhäufungen bilden, sondern homogen verteilt sind. Diese *B*-Konzentrationen entsprechen denen der bei verschiedenen Temperaturen gesättigten Mischkristalle.

Die Löslichkeit von Blei und Kupfer in Cadmium.

Die Cadmiumplättchen wurden mit geringen Zusätzen fremder Metalle von je 0,2 g (0,2 mm dick) mit einer Ammoniumnitratlösung (50%) in einem Glasschälchen behandelt, das auf dem Objektisch eines Mikroskops stand. In 10—15 Minuten waren die Plättchen aufgelöst, und an ihrer Stelle fanden sich zarte Häutchen von der Größe der Cadmiumbleche. Die im Gesichtsfeld des Mikroskops befindliche Stelle wurde abgezeichnet. Beim Verschieben des Schälchens traten, wenn das Häutchen sehr zart war (bei geringen Zusätzen) Verzerrungen und Schrumpfungen des Häutchens ein, so daß seine ursprüngliche Struktur nicht mehr erkannt werden konnte. Auch das reinste Cadmium (KAHLBAUM) hinterließ ein zartes gelbliches Häutchen, welches beim harten Blech die Walzstruktur, nach hinreichend hohem Erhitzen aber eine Struktur besaß, welche den Korngrenzen des weichen Bleches entsprach.¹⁾

1. Die Löslichkeit des Bleies in Cadmium bei 270°. Erhitzt man ein Cd-Plättchen mit 0,1% Pb auf 270° und schreckt es nach dem Erhitzen ab, so hinterläßt das Plättchen eine zusammenhängende Haut, in der schwarze Bleipartikelchen gleichmäßig verteilt sind. An den früheren Korngrenzen ist eine Anhäufung von Pb nicht zu erkennen. Die Löslichkeit des Pb in Cd bei 270° ist also größer als 0,1% Pb. Plättchen mit 0,05 und 0,02% Pb, die ebenso behandelt wurden, hinterlassen ebenfalls eine zusammenhängende Haut, welche in der Durchsicht nicht mehr schwarz, sondern gleichmäßig dunkelbraun bis braun erscheint.



Fig. 2.

Kühlt man aber ein Plättchen mit 0,1% Pb von 270° langsam ab, so finden sich die schwarzen Partikel des Pb im Rückstande an den früheren Korngrenzen des Plättchens (Fig. 2). Während der langsamen Abkühlung ist die Abscheidung des Pb an den Korngrenzen erfolgt.

Bei tieferen Temperaturen ist die Löslichkeit des Pb in Cd also kleiner als 0,1%. Die Haut, welche beim Lösen des langsam gekühlten Plättchens hinterbleibt, hat eine gelb-bräunliche Farbe und enthält neben Pb-Oxyd noch sehr geringe Mengen von Pb.

2. Die Löslichkeit des Kupfers in Cadmium bei 270°. Cadmium mit 0,2 und 0,1% Cu wurde nach dem Walzen 2 Stunden auf 270°

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 217.

erhitzt und abgeschreckt. Beim Lösen des Plättchens in 50% Ammoniumnitratlösung hinterblieb ein Häutchen, in dem an den früheren Kristallitengrenzen die Kupferteilchen stark angehäuft waren. Die von diesen dunklen Linien umgebenen Felder enthielten aber auch noch fein verteiltes Kupfer. Erst ein ebenso behandeltes Plättchen mit 0,05% Cu hinterließ ein Häutchen, in dem das Cu homogen verteilt war. Die Löslichkeit des Cu in Cd bei 270° liegt also zwischen 0,1 und 0,05% Cu.

Nach langsamer Abkühlung ist in den Rückständen der Plättchen mit 0,1 und 0,2% Cu das Cu nicht homogen verteilt. Bei tieferen Temperaturen muß also die Löslichkeit des Cu in Cd unter 0,05% liegen.

**Die Verlagerung der Zwischensubstanz
beim Erhitzen über die eutektische Temperatur.**

Erhitzt man ein hartes Plättchen auf Temperaturen unterhalb der polyeutektischen, so wächst wohl das Korn, die Beimengungen bleiben aber ungeachtet des Kornwachstums in ihrer früheren Verteilung im Metall zurück. Wenn die eutektische Temperatur überschritten wird, so ändert sich die Verteilung der Beimengungen sofort, indem sich die im Eutektikum vorhandenen Beimengungen zwischen die Korngrenzen ziehen.

Ein hartes Cadmiumplättchen mit 0,1% Sn gibt einen Rückstand, in dem die schwarzen Zinnreste die Fluidalstruktur des harten Plättchens wiedergeben (Fig. 3).



Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.

Nach dem Erhitzen auf 100° hat sich ein neues Korn gebildet, welches in Fig. 4 wiedergegeben ist. Die Struktur des Rückstands hat sich ungeachtet der Bildung des neuen Kornes nicht verändert, sondern die Fluidalstruktur des Rückstands Fig. 3 beibehalten. Nach dem Erhitzen auf 150°, 20° unterhalb der eutektischen Temperatur des reinen Cd-Sn-Eutektikums, hat sich die Lage der schwarzen Sn-

Beimengungen deutlich geändert. In Fig. 5 sind die Grenzen der aufgelösten Cd-Körner durch die Reihen schwarzer Sn-Teilchen angedeutet. Ein Teil derselben befindet sich allerdings auf den Feldern der aufgelösten Cd-Körner. Nach dem Erhitzen auf 165° sind die schwarzen Sn-Körnchen von den Feldern, welche die Cd-Körner einnahmen, fast vollständig verschwunden und die Sn-Körner nur an den Grenzen der aufgelösten Cd-Körner gelagert.



Fig. 6.

Nach dem Erhitzen auf 200° ist das Cadmiumkorn bedeutend gewachsen und mit ihm die im Rückstande durch Zinn-Teilchen angedeuteten Umgrenzungen desselben. Beim Erhitzen auf 250° hat sich das Cd-Korn noch stärker vergrößert und die Zinn-Teilchen im Rückstande dementsprechend wieder umgelagert. Fig. 6 gibt die Struktur dieses Rückstands wieder. Man erkennt die Säume des schwarzen Sn-Rückstands um ein großes Cd-Korn in der Mitte und die Säume um ein kleines Korn im oberen Teile der Figur.

In einem Cd-Plättchen mit $0,1\%$ Pb tritt die Änderung der Verteilung des schwarzen Pb-Rückstands beim Erhitzen auf eine Temperatur oberhalb der eutektischen von 250° ebenfalls deutlich auf, während die Änderung des Kornes bei der Rekristallisation unterhalb der eutektischen Temperatur die Lage der Zwischensubstanz nicht verändert.

Ein Teil der Beimengungen wird also bei Überschreitung der eutektischen Temperatur des im Metallstück enthaltenden Polyeutektikums beweglich.

Tabelle 1.

Rekrist. Temp. in $^{\circ}$	0,2% Bi	0,2% Pb	0,2% Sb	0,2% Cu
305	50	45	54	26
275	48	42	92	33
210	56	85	116	82
160	64	138	130	126
Eutekt. Temp. in $^{\circ}$	149	249	292	310

Die Zahl der Cadmiumkristallite auf der Oberfläche der Cd-Plättchen pro 5 cm^2 nach dem Erhitzen auf die in Tabelle 1 an-

gegebenen Temperaturen nimmt unterhalb der eutektischen Temperaturen, die ebenfalls in der Tabelle angegeben sind, mit wachsender Temperatur schnell ab. Nach dem Überschreiten der eutektischen Temperatur ändert sie sich aber nicht mehr wesentlich, weil jetzt die Cadmiumkristallite sich nicht mehr direkt berühren, sondern durch dünne Schichten flüssigen Eutektikums voneinander getrennt sind.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1928.

Die Empfindlichkeit des Nachweises geringer Beimengungen im Eisen.

VON G. TAMMANN UND W. SALGE.

Mit 3 Figuren im Text.

Elektrolyteisen löst sich in einer schwach schwefelsauren 15%igen Ammoniumpersulfatlösung unter Hinterlassung von sehr geringen Mengen an Beimengungen auf. Ein Plättchen von etwa 1 cm² und 0,3 g hinterließ nach der Auflösung (15 bis 18 Stunden) 15 bis 20 graue Pünktchen. Nach dem Umschmelzen in einem Pythagorasrohr hinterblieb dagegen ein lose zusammenhängendes hellgraues Häutchen, da sich beim Umschmelzen des Eisens Silicate aus der Masse des Rohres gelöst hatten. Das Eisen bedeckte sich bei der Auflösung in jener Lösung bald mit einer schwarzen Schicht, welche wahrscheinlich aus hydratischem Eisenoxyduloxyd besteht, da sie sich in Salzsäure nicht löst. Eine geringe Wasserstoffentwicklung, die hauptsächlich an den Rändern des Bleches und in der Kristallitengrenze stattfindet und welche den Zusammenhang des Häutchens gefährdet, ist nicht zu vermeiden. Die weichen Plättchen lösen sich schneller auf (16 Stunden) als die harten (18 Stunden). Außerdem entsteht auf den weichen Blechen schon nach 10 Minuten der schwarze Belag, während er auf den harten erst nach 20 Minuten entsteht.

Eisen und Eisensulfür.

Ein hartes Eisenplättchen mit 0,1% FeS, hergestellt durch Zusammenschmelzen, hinterließ ein zusammenhängendes Häutchen, in welchem das FeS in fast parallelen schwarzen Streifen zurückgeblieben ist. (Fig. 1.) Die Einschlüsse von FeS sind in die Walzrichtung gestreckt. Erhitzt man das Plättchen auf 950° C, die eutektische Temperatur von 82% Fe und 8% FeS liegt bei 985° C, so ist das Polyeutektikum im Eisen schon flüssig geworden und hat sich um die Korngrenzen gezogen, wie man an der Struktur des Häutchens (Fig. 2), das beim Auflösen hinterbleibt, erkennen kann.

Bei 0,002% FeS ist das FeS nach der Auflösung noch deutlich zu erkennen und bei 0,001% nicht mehr.

Eisen und Aluminium.

Nach dem Auflösen eines harten Plättchens mit 0,1% Aluminium sind in dem grauen Häutchen Fasern von Tonerde parallel der Walzrichtung geordnet. Nach dem Erhitzen auf 1050° C sind im zurückbleibenden Häutchen Schollen, getrennt von durchsichtigen Streifen, zu erkennen (Fig. 3). Das in den Kristalliten gelöste Aluminium ist zu zusammenhängenden Häutchen von Tonerde oxidiert worden und diese, den ursprünglichen Kristalliten entsprechenden Häutchen sind geschrumpft, so daß sich Abstände zwischen ihnen gebildet haben.



Fig. 1.



Fig. 2.

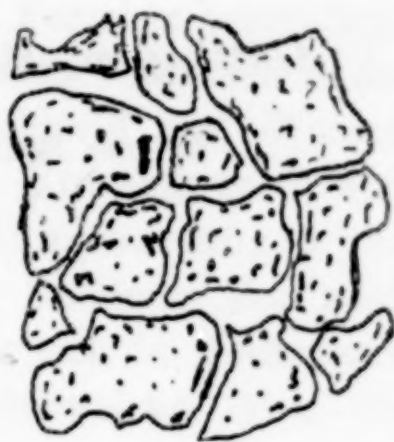


Fig. 3.

Die Grenze des Nachweises von Aluminium im Eisen liegt zwischen 0,05 und 0,02% Aluminium. Bei einem Gehalt von 0,02% Aluminium hängen die Schollen so wenig miteinander zusammen, daß sie in der Flüssigkeit sich zu bewegen beginnen und dadurch die Beurteilung ihrer Mengen erschweren.

Eisen und Antimon oder Zinn.

Beim Auflösen gewalzter Eisenbleche mit 0,1% Antimon oder Zinn bleibt die Zwischensubstanz in grauschwarzen Streifen zurück, wie Fig. 1 das wiedergibt. Erhitzt man die Bleche auf 1050° C, so hinterbleiben die Oxyde von Antimon und Zinn in ziemlich homogener Verteilung zurück. Die ursprüngliche Struktur des Metalls ist noch deutlich zu erkennen. Entweder hängen die Rückstände der einzelnen Kristallite noch zusammen, oder sie haben sich wie in Fig. 3 voneinander entfernt.

Der Antimongehalt im Eisen konnte bis 0,05%, der des Zinns bis 0,02% verfolgt werden.

Eisen und Silicium.

Beim Auflösen von Eisenplättchen aus Elektrolyteisen mit 0,1, 0,02 und 0,01% Silicium hinterbleiben Kieselsäurehäutchen, die noch bei einem Siliciumgehalt von 0,02% Silicium zusammenhängen. Die harten Bleche hinterlassen Kieselsäurehäutchen mit fluidaler Struktur, die auf 1250° C erhitzten dagegen Häutchen von wabiger Struktur, ähnlich den Tonerdehäutchen der Fig. 3, doch ist der Zusammenhang der einzelnen Schollen sehr viel besser als bei den Tonerdehäutchen. Bei einem Siliciumgehalt von 0,001% ist das zurückbleibende Häutchen nicht merklich dichter als das, welches nach dem Umschmelzen des Elektrolyteisens im Pythagorasrohr hinterbleibt.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. September 1928.

Über die Hydrolyse des Zinnchlorids und der Chlorostannate.

Von LENNART SMITH.

(Kap. 2, 3 und 4a gemeinsam mit ARVID PERSSON.)

Mit einer Kurventafel im Text.

I. Einleitung.

Mit diesem Thema haben sich schon viele Forscher beschäftigt, und zwar nach verschiedenen Methoden. THOMSEN¹⁾ untersuchte die Wärmetönung beim Vermischen von Zinnchlorid und Wasser. LOOMIS²⁾ bestimmte die Gefrierpunkte, KOWALEWSKY³⁾ und F. KOHLRAUSCH⁴⁾ schließlich studierten das Leitungsvermögen von wäßrigen Zinnchloridlösungen. Dieser Methode bedienten sich auch E. BIRON⁵⁾ und RICHARD LORENZ⁶⁾, welche beide sich im besonderen für die Geschwindigkeit interessierten, mit welcher sich die hydrolytische Spaltung vollzieht.

Wenig umfassend sind die Versuche von SMIRNOW⁷⁾ und MYLIUS und HÜTTNER⁸⁾ nach der Verteilungsmethode. Den Grad der hydrolytischen Spaltung haben KOWALEWSKY⁹⁾ und G. COLLINS und J. WOOD¹⁰⁾ mittels Methylacetatkatalyse zu bestimmen versucht. Erwähnen wir dann zuletzt, daß BIRON¹¹⁾ auch spektrophotometrisch gearbeitet hat, dann sind, glaube ich, die wichtigsten derjenigen Arbeiten und Arbeitsmethoden, die für die vorliegende Untersuchung von Belang sind, aufgezählt worden. Zu den meisten von ihnen komme ich im folgenden mehr oder weniger eingehend

¹⁾ THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen.

²⁾ LOOMIS, Wied. Ann. 60 (1897), 526.

³⁾ KOWALEWSKY, Z. anorg. Chem. 23 (1900), 1.

⁴⁾ F. KOHLRAUSCH, Z. phys. Chem. 33 (1900), 257.

⁵⁾ E. BIRON, Zbl. 1904 II, 410; 1905 I, 142; 1906 I, 735, 736.

⁶⁾ Vgl. KOWALEWSKY, l. c.

⁷⁾ SMIRNOW, Z. phys. Chem. 58 (1907), 373.

⁸⁾ MYLIUS und HÜTTNER, Ber. 44 (1911), 1315.

⁹⁾ KOWALEWSKY, l. c.

¹⁰⁾ G. COLLINS und J. WOOD, Journ. chem. Soc. 121 (1922), 441.

¹¹⁾ BIRON, l. c.

zurück. Einige andere, die z. B. rein kolloidchemische Fragen behandeln, kommen hier nicht in Betracht.

Trotz der erwähnten, ziemlich zahlreichen Untersuchungen sind unsere exakten Kenntnisse über den Zustand in den wäßrigen Zinnchloridlösungen jedoch mangelhaft. Man weiß ja, daß die verdünnten Lösungen hauptsächlich als Gemische von Salzsäure und Zinnsäure zu betrachten sind, während mit steigender Konzentration die Hydrolyse weniger vollständig wird, indem Gleichgewichte verschiedener Art sich einstellen. Die bei der Hydrolyse freigemachten Chlorionen vereinigen sich — nach den üblichen Vorstellungen — zum Teil mit zinnhaltigen Hydrolyseprodukten zu komplexen Anionen, vor allem SnCl_6 , wodurch der Hydrolyse entgegengewirkt wird. Bildung von SnCl_6 -Komplexen findet natürlich noch leichter statt in Gegenwart von Überschuß von Chlorionen.

Die Ursache dieses Mangels an exakten Kenntnissen kann man wohl darin finden, daß die meisten der erwähnten Untersuchungen — und vor allem die am meisten eingehenden — unter Zuhilfenahme ein und derselben Untersuchungsmethode ausgeführt worden sind, nämlich der Leitfähigkeitsmethode. Aber eben die Leitfähigkeitsbestimmungen sind hier wenig zuverlässig, ja — wie unten gezeigt wird — mit systematischen Fehlern behaftet. Die wenigen Versuche, einzelne Ionenkonzentrationen zu bestimmen — z. B. KOWALEWSKY's oben erwähnter — sind als unsicher¹⁾ zu betrachten. Hier lag also eine Möglichkeit vor, etwas weiter zu kommen, vor allem durch Hinzuziehen von exakten Bestimmungen von Ionen, d. h. Chlor- und Wasserstoffionen. Solche Bestimmungen habe ich ausgeführt und mit Leitfähigkeits- und Gefrierpunktmessungen kombiniert. Bei mehr konzentrierten Lösungen wurden auch Verteilungsversuche mit Zinnchlorid zwischen Äther und Wasser (bei Gegenwart verschiedener Metallchloride und Säuren) und Löslichkeitsbestimmungen mit Salzen der Zinnchlorwasserstoffsäure ausgeführt.

2. Bemerkungen zu den Untersuchungsmethoden.

Die Verwendbarkeit der Chinhydron- und Kalomel-elektrode in Zinnchloridlösungen.

Messungen von Leitfähigkeiten und Gefrierpunkten geschahen nach bekannten Methoden; betreffs der ersten sei bemerkt,

¹⁾ Titrierungen in frisch bereiteten Zinnchloridlösungen sind jedenfalls sehr unsicher. Die Unsicherheit wird ja vermehrt durch die gleichzeitige Anwesenheit von Salzsäure und Essigsäure (Methylacetatkatalyse).

daß je nach der Konzentration der Lösungen Gefäße mit verschiedener Kapazität gewählt wurden. Um auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen — siehe unten — den Vergleich mit Salzsäure möglichst empirisch zu machen, wurden wenigstens bei konzentrierteren Lösungen nacheinander in demselben Gefäße zuerst die Zinnchloridlösung, dann Salzsäuren von solchen Konzentrationen, daß die Leitfähigkeit der Zinnchloridlösung zwischen denjenigen von zwei Salzsäuren, und zwar sehr nahe an denselben, lag. Dann wurde interpoliert, um die Salzsäure zu finden, welche genau der Zinnchloridlösung entsprach.¹⁾

Die Gefrierpunkte wurden in bekannter Weise korrigiert, bei den verdünnteren auch für Wärmeleitung.

Die Ionenkonzentrationsbestimmungen umfaßten teils Wasserstoffionen, teils Chlorionen. Die erstgenannten wurden teils colorimetrisch — bei verdünnten Lösungen — und teils elektrometrisch gemessen.

Die colorimetrischen Wasserstoffionenbestimmungen wurden mit Malachitgrün und Salzsäure vorgenommen. Da die Farbe schnell verbleicht, muß man Sorge tragen, die Vergleichsproben sowohl in Richtung von größeren nach kleineren Konzentrationen als auch umgekehrt zu bereiten. Die relative Genauigkeit ist ziemlich gut (etwa $\pm 3\%$).

Die Wasserstoffplatinelektrode ist in vierwertiges Zinn enthaltenden Lösungen nicht gut verwendbar, weil dieselbe — allerdings langsam — das Zinn reduziert. Man findet mit dieser Elektrode mit der Zeit abnehmende Wasserstoffionenkonzentrationen, während eine Zunahme zu erwarten ist. Es ergab sich indessen bei Vergleich mit den colorimetrischen Bestimmungen, daß diejenigen Werte, die nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde Wasserstoffeinleitung gefunden wurden, als genügend gut betrachtet werden konnten. Doch wurde nur in einigen Lösungen diese Elektrode benutzt, meistens die „Hydrochinhydronelektrode“ nach BILMANN²⁾, welche sich schnell einstellende, konstante und gut reproduzierbare Potentiale gab, die bei verdünnteren Lösungen — wo Wasserstoffionen auch colorimetrisch gemessen werden konnten — sich auch als richtig erwiesen. Wir haben es indessen für nötig gefunden, die Verwendbarkeit der Chinhydronelektrode einer mehr eingehenden Prüfung zu

¹⁾ In einigen Fällen wurde die spez. Leitfähigkeit berechnet und dann die entsprechende Salzsäure Tabellen entnommen.

²⁾ BILMANN, Ann. chim. phys. (9) 16 (1921), 321.

unterziehen, und zwar durch Vergleich mit der Zuckerinversionsmethode in der folgenden Weise.

Vorversuche ergaben, daß Zinnchloridlösungen von hier in Betracht kommenden Stärken Zuckerlösungen nicht racemisieren, sondern nur invertieren. Eine 6 Monate alte 0,5-molare Lösung wurde mit ihrem gleichen Volumen 20%-Zuckerlösung invertiert. Eine sehr gute Geschwindigkeitskonstante wurde erhalten, welches ja zeigt, daß der Hydrolysegrad des Zinnchlorids während der Inversionszeit sich nicht ändert. (Eine momentane Änderung findet vielleicht statt, ist aber jedenfalls nicht bemerkbar.) Aus Inversionsversuchen mit reiner Salzsäure wurde gefunden, daß die mit Zuckerlösung verdünnte Zinnchloridlösung eine Wasserstoffionenkonzentration besaß, die gleich groß war derjenigen in 1,30-molarer Salzsäure, mit ihrem gleichen Volum Zuckerlösung verdünnt (0,65-mol.).

Dann wurde die EMK. der folgenden Ketten gemessen:

I	Pt	0,5-mol. SnCl_4 + gleich Vol. 20 %-Zuckerlösung „Hydrochinhydron“	Zwischenlösung (KCl)	3,5-n. KCl HgCl
II	Pt	1,30-n. HCl + gleich Vol. 20 %-Zuckerlösung „Hydrochinhydron“	Zwischenlösung KCl	3,5-n. KCl HgCl

Um eine Vorstellung von der Konstanz einer solchen Kette zu geben, führe ich die während 6 Stunden beobachteten Potentiale für Kette I an, und zwar teils für 3,5-norm., teils für 1,75-norm. KCl als Zwischenlösung.¹⁾

Tabelle 1.

Zeit (Min.)	30	50	80	150	210	260	280	330	400
π 3,5-n. KCl	0,3490	76	86	76	78	75	79	87	89
π 1,75-n. KCl	0,3393	0,3411	18	27	24	26	26	24	28

Die Diffusionspotentiale wurden nach BJERRUM²⁾ eliminiert. Eine andere Zinnchloridzuckerkette derselben Art wie I wurde auch gemessen. Die eliminierten Potentiale wurden:

$$1. \pi_I = 0,3542, \quad 2. \pi_I = 0,3550 \text{ und } \pi_{II} = 0,3554.$$

¹⁾ Die Wasserstoffionenkonzentration ist die höchste von uns gemessene. Bei kleineren Konzentrationen wird die Konstanz viel besser mit Abweichungen von wenigen Zehnteln Millivolt.

²⁾ BJERRUM, Z. Elektrochem. 17 (1911), 389.

Hieraus berechnet man die Salzsäure, welche der Lösung I entspricht, aus der Gleichung:

$$0,3554 - 0,3546 = 0,0577 \log \frac{0,65}{x}$$

zu 0,63-norm., während die Zuckerinversion 0,65 ergab. Die Übereinstimmung ist gut.

In ganz genau derselben Weise wurde eine nur 3 Tage alte Zinnchloridlösung (0,50-mol.) behandelt, wobei nach Verdünnen mit Zuckerlösung erhalten wurde:

Salzsäurekonzentration durch Inversion: 0,52-norm.¹⁾

„ „ Chinhydronelektrode: 0,505.

Die Verwendbarkeit der Hydrochinhydronelektrode dürfte daher keinem Zweifel unterliegen.

Da es auch denkbar war, daß bei den Chlorionenbestimmungen die Kalomelelektrode mit dem Stannisalz reagieren und diese Reaktion den eigentlichen Elektrodenvorgang beeinflussen könnte, wurden vergleichende Messungen mit Chlorsilberelektroden angestellt.

Die Chlorsilberelektroden (aus Elektrolytsilber elektrolytisch chloriert) zeigten gute Konstanz in den Zinnlösungen, verschiedene Elektroden gaben indessen etwas (etwa 1 Millivolt) abweichende Potentiale. Wir maßen daher mit derselben Elektrode zuerst die Zinnlösung, dann eine Vergleichssalzsäure (mit etwa derselben Chlorionenkonzentration) und berechneten dann die Chlorionenkonzentration der Zinnlösung²⁾ aus derjenigen der Salzsäure wie oben. Folgende Zusammenstellung zeigt die Resultate:

Zinnchloridlösung	Chlorsilberelektrode (Cl)	Kalomelelektrode (Cl)
0,50-mol.	0,81-norm.	0,83-norm.
0,100-mol.	0,375-norm. ³⁾ 0,377-norm. ³⁾	0,38-norm.

Die Berechnung der Ionenkonzentrationen aus den gemessenen Potentialen geschah immer in der oben erwähnten Weise: durch Vergleich mit Salzsäuren von etwa derselben Konzentration wie denjenigen der vom Zinnchlorid hydrolytisch abgespaltenen, vollständige Dissoziation vorausgesetzt.

Der Kontrolle wegen wurden für eine Reihe von Salzsäuren die Potentiale gegen 3,5-norm. Chlorkaliumkalomelelektrode mit sowohl Hydrochinhydronelektrode als mit Kalomelelektrode gemessen. Die

¹⁾ Die Geschwindigkeitskonstante zeigt zufolge mit der Zeit vermehrten Hydrolysegrads steigende Tendenz.

²⁾ Vielleicht richtiger: die entsprechende Salzsäure.

³⁾ Verschiedene Elektroden.

Ionenkonzentrationen konnten in einer Zinnchloridlösung dann auch graphisch bestimmt werden, welches auch in einigen Fällen — meistens der Kontrolle wegen — auch geschah. Tabelle 2 gibt diese Messungen wieder (eliminierte Potentiale, Mittel mancher Messungen).

Tabelle 2.

HCl-norm.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,00
Hydrochinhy. π	0,3032	0,3198	0,3318	0,3408		0,3520		0,3612		0,3698
Kalomel π	840	666	579	511	467	397	378	340	316	$300 \cdot 10^{-4}$

Die hier benutzte „empirische“ Berechnungsweise vermindert zwar, aber kann doch nicht vollständig die erhebliche Unsicherheit aufheben, welche elektromotorische Messungen in Säurelösungen von hier in Frage kommenden Konzentrationen wegen der Größe der Diffusionspotentiale darbieten. Die Differenz der Potentiale mit 3,5-norm. und 1,75-norm. Chlorkalium als Zwischenlösung beträgt ja bei 1-norm. Salzsäure etwa 0,01, bei 0,05-norm. etwa 0,004 Volt. Erst bei Konzentrationen unter 0,1-norm. spielen die Diffusionspotentiale bei diesen Messungen keine Rolle mehr. Übrigens haben wir die Unsicherheit durch Vermehrung der Anzahl von Ablesungen, unter besonderem Achtgeben auf die von dem Hineindiffundieren der Lösungen ineinander herrührende Fehlerquelle, zu vermindern versucht. Im allgemeinen gilt, daß die Chinhydronelektrode sicherere Werte gibt als die Kalomelelektrode, „ältere“ Lösungen, wo genügend Zeit zur Wiederholung der Messung zur Verfügung stand, auch sicherere als neubereitete.

Die Lösungen von Zinnchlorid wurden entweder durch Verdünnen von sehr konzentrierten Vorratslösungen oder durch Einwägung von reinem Zinnchlorid bereitet. Zinnbestimmungen geschahen durch Titrieren mit Ferrichlorid¹⁾, Chlorbestimmungen nach MOHR.

3. Messungen in reinen Zinnchloridlösungen.

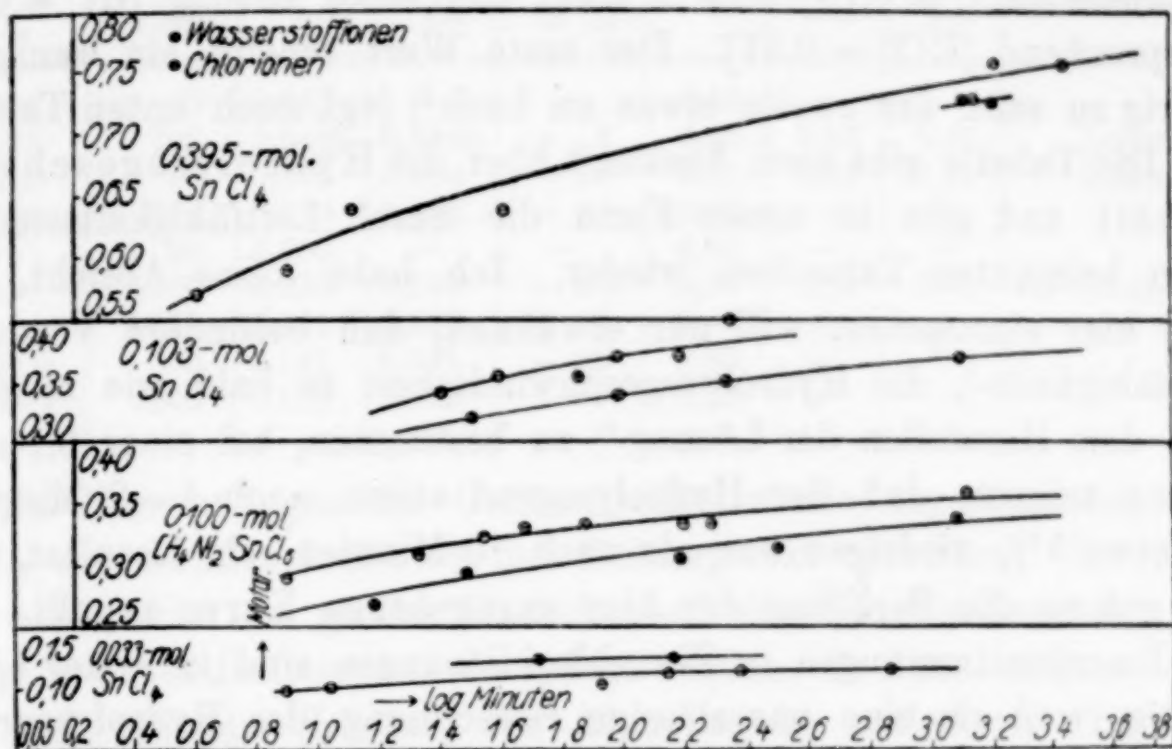
a) Frisch bereitete Lösungen.²⁾

Diese Messungen sind vor etwa zehn Jahren gemacht, da die Chinhydronelektrode noch nicht entdeckt war. Die Wasserstoffionen

¹⁾ Über Vorsichtsmaßregeln bei dieser Titrierung, vgl. L. SMITH, Z. anal. Chem. 61 (1922), 113.

²⁾ Durch Einwägen von reinem Zinnchlorid und Verdünnen mit kaltem Wasser bereitet.

sind daher teils colorimetrisch bestimmt, teils mit der Wasserstoffelektrode. Die elektrometrisch erhaltenen Werte sind jedoch nur bei der 0,395-molaren Lösung mitgenommen, weil, wie oben schon erwähnt, die colorimetrischen Bestimmungen zuverlässiger scheinen.



Kurventafel.

Erläuterungen zur Kurventafel: Unter \oplus und \ominus stehen die Konzentrationen derjenigen Salzsäuren, welche bei den Messungen die gleichen Werte wie die Zinnlösungen gaben. Für die Cl-Kurve der Ammoniumzinnchloridlösung ist 0,200 in Abzug gebracht worden, entsprechend die von Ammoniumchlorid herrührende Cl-Menge. Die Cl-Kurve des Salzes kann also gewissermaßen als nur von der Hydrolyse des Zinnchlorids herrührend betrachtet werden. Bei den colorimetrischen Bestimmungen in dieser Salzlösung wurde die Vergleichssalzsäure mit Chlorammonium versetzt.

Die Messungen sind der Kürze wegen graphisch dargestellt (siehe Kurventafel). Die Ionenkonzentrationen sind als Ordinate, die Logarithmen für das Alter der Lösung (Minuten) als Abszisse abgesetzt (Temp. 18°).¹⁾

Die Kurventafel zeigt, daß die Konzentrationen der Wasserstoff- und Chlorionen etwa gleich sind, welches ja für die verdünnteren Lösungen zu erwarten war, aber es geht auch sicher hervor, daß auch in den konzentrierteren Lösungen die Chlorionen im Verhältnis zu den Wasserstoffionen nicht zurückgehen, auch nicht bei Gegenwart von Chlorammonium, welches nur die totale Hydrolyse ein wenig zurückdrängt. Betreffs der Frage, inwieweit Wasserstoff- oder Chlorionen vollständig gleichkonzentriert sind oder nicht, geben die obigen Messungen keine Antwort. Unten wird wahrscheinlich ge-

¹⁾ Alle hier publizierten Messungen sind bei 18° ausgeführt.

macht, daß von etwa 0,1-mol. Lösungen (von reinem Zinnchlorid) und aufwärts, die Chlorionen etwas größer sind.

KOWALEWSKY fand mit Hilfe von Methylacetatkatalyse in einer 4 Monate alten 0,433-mol. Zinnchloridlösung $(H)^+ = 0,61$ [entsprechend $(HCl) = 0,75$] und in einer 0,086-mol. Lösung $(H)^+ = 0,33$ [entsprechend $(HCl) = 0,37$]. Der erste Wert scheint ein wenig zu niedrig zu sein, der zweite etwas zu hoch¹⁾ (vgl. auch unten Tab. 4).

Die Tabelle gibt auch Auskunft über die Hydrolysegeschwindigkeit und gibt in neuer Form die durch Leitfähigkeitsstudien schon bekannten Tatsachen wieder. Ich habe keine Absicht, auf diese hier einzugehen, will nur erwähnen, daß besondere Versuche (Leitfähigkeits-), die Hydrolysegeschwindigkeit so bald wie möglich nach dem Herstellen der Lösung²⁾ zu bestimmen, bei einer 0,1-mol. Lösung zeigten, daß der Hydrolysegrad schon nach 1—2 Minuten nur etwa 5% niedriger war als nach 10 Minuten, ein Resultat, das sich gut an die Richtung der hier angegebenen Kurve anpaßt.

Ionenbestimmungen in Zinnchloridlösungen sind in erster Linie wichtig, weil sie eine zuverlässige Berechnung des Hydrolysegrads gestatten, daneben geben sie auch, kombiniert mit Leitfähigkeitsmessungen, eine Möglichkeit, die Richtigkeit der Befunde KOWALEWSKY's, nach denen das Leitungsvermögen von Zinnchloridlösungen abnorm niedrig im Verhältnis zur Zahl der anwesenden Ionen ist, zu kontrollieren. In Tab. 3 findet man sowohl Hydrolysegrad wie gefundenes und berechnetes Leitungsvermögen, schließlich auch einige von LOOMIS und KOWALEWSKY gefundene Gefrierpunkte nebst von mir aus Ionenkonzentrationen berechneten. Das berechnete Leitungsvermögen stammt aus Tabellen; zuerst wurde das Leitungsvermögen für die den Wasserstoffionen entsprechende Salzsäurekonzentration, dann eine Korrektur addiert für überschüssige Chlorionen und komplexe Zinnkationen³⁾, für welche die Beweglichkeit zu etwa 60 bei 18° gesetzt wurde.⁴⁾ Für die 0,0333-molare Lösung wurde ganz einfach das Mittel zwischen (H) und (Cl) als

¹⁾ Die Methylacetatmethode muß — vgl. oben — bei frisch bereiteten Lösungen sehr unzuverlässig sein. Das Gleichgewicht verschiebt sich während des Titrierens. In der 0,086-molaren Lösung (Alter unbekannt) ist auch der Hydrolysegrad mehr als 100%.

²⁾ Einspritzen von Zinnchlorid.

³⁾ Hypothetische, vgl. unten Tabelle 5. Einwertig angenommen.

⁴⁾ Die Korrektur für „überschüssige“ Ionen ist sehr niedrig. Nur in einem Versuche der Tabelle 5 gibt ein — vielleicht wahrscheinlicherer — kleinerer Wert der Leitfähigkeit eine Abweichung von Bedeutung.

(HCl) eingesetzt. (α = abgespaltene Chlormenge dividiert durch tot. abspaltbare Chlormenge, Δ = Gefrierpunktserniedrigung.)

Tabelle 3.

Molarität SnCl ₄	Alter in Min.	H _{ber.}	H _{gef.}	Diff. in ‰	α	$\Delta_{\text{ber.}}$	$\Delta_{\text{gef.}}$	Beobachter
0,0333	50	0,041	—	—	0,86	—	—	LOOMIS
0,0333	700	0,0425	0,0440	+ 4	0,90	0,43	0,41	
0,1028	32	0,109	0,094	— 14	0,83	1,33	1,18	
0,1028	214	0,119	0,102	— 14	0,92	—	—	
0,395	20	0,200	—	—	0,40	—	—	KOWALEWSKY
0,395	1320	0,230	0,183	— 20	0,47	2,81	3,13	
0,395	1620	0,231	0,187	— 18	0,47	—	—	
0,100 ¹⁾	60	0,121	0,091	— 25	0,82	—	—	
0,100 ¹⁾	1200	0,132	0,099	— 25	0,89	—	—	

Bei Berechnungen der Gefrierpunkte wurde angenommen, daß nur die anwesenden Ionen auf den Gefrierpunkt einwirken. Indessen darf wohl nicht zu großes Gewicht auf die Übereinstimmung mit den gefundenen Gefrierpunkten gelegt werden, da diese umgerechnet sind und teilweise (LOOMIS) der Altersangabe entbehren. Betreffs genauerer Gefrierpunktsbestimmungen vgl. Tabelle 4.

Die Resultate der Tabelle werden unten nach Tabelle 4 und 5 diskutiert.

b) Ältere Lösungen.

Die Lösungen waren mindestens einige Tage, in den meisten Fällen jedoch Wochen und bei den mehr konzentrierten sogar mehrere Monate alt. Sie werden durch Verdünnen von hochkonzentrierten Lösungen bereitet (Alter = Zeit nach dem Verdünnen).

Tabelle 4.

Molarität	Alter	(H)	(Cl)	α in ‰
0,0100	Einige Tage	0,039	0,040	100
0,0500	11 Monate	0,197	0,200	100
0,100	1 Monat	0,36	0,38	95
0,1074	2 Wochen	0,365	0,425 ²⁾	99
0,227	5 Wochen	0,76	0,82 ³⁾	90
0,227	5 Monate	0,84	—	—
0,500	6 Monate	1,06 ⁴⁾	1,35 ⁵⁾	67
1,100	10 Monate	1,20 ⁶⁾	—	—

¹⁾ In Gegenwart von 0,200-n. H₄NCl.

²⁾ Weniger sicher als die übrigen.

³⁾ Mittel aus AgCl- und HgCl-Elektrode.

⁴⁾ Parallelversuch 1,06.

⁵⁾ Mittel aus zwei Parallelversuchen: 1,29 und 1,41.

⁶⁾ Zuckerinversion: Der Zucker wurde in der Zinnchloridlösung gelöst. Die Vergleichssalzsäure wurde in gleicher Weise behandelt.

Wasserstoffionenbestimmungen mit der Hydrochinhydronelektrode, in einem Falle durch Zuckerinversion. Die Bedeutung und Berechnung von (H) und (Cl) entspricht dem bei der Kurventafel oben Gesagten. Keine Originalbestimmungen sind angeführt. Die Ziffern sind in der Regel Mittel von vielen Beobachtungen an zwei Elektroden.

Von etwa 0,1-molaren Lösungen überwiegt die Konzentration der Chlorionen, und wir müssen schließen, daß zinnhaltige positive Ionen irgendwelcher Art auftreten. Mit steigender Konzentration wird die Differenz der beiden Ionenarten immer größer. Die Richtigkeit dieses Befundes kommt uns nicht zweifelhaft vor. Es scheint uns eben darum interessant, weil nach den üblichen Vorstellungen Zinn in nicht zu verdünnten Lösungen in komplexe Anionen eingeht.

Der Zerfallsgrad wird in den verdünnten Lösungen mit der Zeit vollständig, was in Zusammenhang mit der Ausflockung der Zinnsäure steht. In der 0,2-mol. Lösung war nach 5 Wochen noch nicht Gleichgewicht eingetreten. In einer 0,1-mol. Lösung fanden wir nach 4 Wochen keine Änderung des Gefrierpunktes.

Gemessene und berechnete sowohl Gefrierpunkte wie Leitfähigkeiten folgen in Tabelle 5.

Tabelle 5.

Molarität	Alter	H _{ber.}	H _{gef.}	Diff. in ‰	$\Delta_{ber.}$	$\Delta_{gef.}$	Diff. in ‰
0,01	—	0,0143	0,0142	— 1	0,144	0,148	+ 3
0,100	4 Wochen	0,121	0,120	— 1	1,360	1,378	+ 1
0,227	5 „	0,242	0,244	+ 1	—	—	—
0,500	6 „	0,329 ¹⁾	0,296	— 10	5,71	5,74	+ 1

Tabelle 3 gab eine ausgeprägte Verschiedenheit zwischen berechneten und gefundenen Leitfähigkeiten, hier ist dagegen noch bei 0,227-molarer Lösung eine ausgezeichnete Übereinstimmung vorhanden. Diese Verschiedenheit zwischen den Tabellen wird am einfachsten aus dem verschiedenen Alter der Lösungen erklärt. Die anwesenden „kolloidalen“ Nichtelektrolyte, welche anfangs eine Verschlechterung der Leitfähigkeit verursachen, verändern sich (ihren Dispersitätsgrad, ausflocken usw.) mit der Zeit, wobei ihre Einwirkung schließlich aufhört (vgl. doch die 0,500-mol. Lösung).

KOWALEWSKY machte auch folgenden Versuch: er vermischte Salzsäure und Zinnchlorid in solchem Verhältnisse, daß im Gemisch

¹⁾ Mit der Leitfähigkeit 40 für das „Stannion“ erhält man 0,321.

die Salzsäure 2,45-norm. und das Zinnchlorid 0,37-mol. sein sollte. In der so bereiteten Lösung fand er eine Wasserstoffionenkonzentration von nur 1,05.¹⁾ Die zugesetzte Salzsäure drängt also nicht nur die Hydrolyse des Zinnchlorids vollständig zurück, sondern wird auch selbst teilweise verbraucht. KOWALEWSKY hat diese Erscheinung nicht erklären können.²⁾ Wir haben ja keine Versuche gemacht, Wasserstoffionen in Gemischen mit Überschuß an Salzsäure zu bestimmen. Nach unseren bisherigen Resultaten scheint der Befund KOWALEWSKY's unerklärlich. Eine erneute experimentelle Bekräftigung ist indessen notwendig.

Gleichwie das Leitungsvermögen dieser alten Lösungen aus der Hypothese von komplexen einwertigen Stannionen, lassen sich auch die Gefrierpunkte hinreichend gut unter dieser Voraussetzung deuten. Die Annahme von mehrwertigen Kationen genügt wenigstens den Gefrierpunkten weniger gut.

4. Messungen bei Gegenwart von zugesetzten Elektrolyten.

a) Einige elektromotorische Messungen unter Chlorid-zusatz.

Den Anlaß zu diesen Bestimmungen gaben einige unten beschriebene Verteilungsversuche, welche zeigten, das verschiedene Metallionen eine sehr verschiedene Wirkung auf die Hydrolyse des Zinnchlorids hatten. Diese elektromotorischen ergänzenden Messungen schienen um so mehr wünschenswert, weil die gefundene Einwirkungsreihe der Metallionen eine große Ähnlichkeit mit einer von E. BIRON aufgestellten zeigte, welche die Affinität zwischen Metallchlorid und Zinnchlorid angeben sollte. Von BIRON's Versuchen und Hypothesen mehr unten in Kapitel 5.

Bei den Messungen waren die Zinnchloridlösungen und die Vergleichssalzsäuren in bezug auf zugesetztes Chlorid gleich konzentriert. Die 0,1074-molare Zinnchloridlösung in Tabelle 6 war etwa 2 Wochen alt. Die Salze wurden darin gelöst und bald danach gemessen.

¹⁾ Methylacetatkatalyse: also eine Salzsäurekonzentration von etwa 1,5-norm.

²⁾ Er nimmt an, daß die anwesenden Nichtelektrolyte die Dissoziation der Salzsäure vermindern. In analoger Weise wird das zu kleine Leitungsvermögen teils durch die Nichtelektrolyte, teils durch Bildung von SnCl_6^- Ionen erklärt.

Tabelle 6.

Lösung 0,1074-mol. SnCl_4	(H)	(H)/4 · 0,1074
	0,365 ¹⁾	0,80
+ 1-norm. NaCl	0,16	0,35
+ 1-norm. KCl	0,26	0,60
+ 3,5-norm. KCl	0,12	0,30

Die Hydrolyse wird durch Natriumionen viel stärker zurückgedrängt als durch Kaliumionen. Die Lösungen hatten bei der Messung zwar nicht den hydrolytischen Endzustand erreicht, aber auch die im ganzen durch den Salzzusatz erreichbare Verminderung der Hydrolyse muß bei demjenigen Salz am größten sein, welches die größte Anfangsverminderung bewirkt.

Wir haben auch versucht, die Einwirkung von Chloriden in kleinerer Konzentration als oben zu studieren, um dabei die Möglichkeit zu haben, sowohl Wasserstoff- als Chlorionen zu messen. Gleiche Volumina von 0,227-mol. Zinnchlorid und 0,355-norm. Chlorid wurden vermischt, wobei Lithium-, Natrium-, Kalium- und Kobaltchloride ²⁾ angewandt wurden.

Durch die Versuche erreichten wir zwar nicht das gesuchte Ziel, denn bei diesen Verdünnungen besteht kein Unterschied zwischen den verschiedenen Salzen, aber das Ziffermaterial ist doch nicht ohne Wert und mag daher angeführt werden. (Cl) = die vom Zinnchlorid stammenden Chlorionen.

Tabelle 7.

Alter (Tage)	Chlorid	(H)	(Cl)
10	LiCl	0,30	0,40
133	LiCl	0,40	0,44
14	NaCl	0,34	0,38
85	NaCl	0,37	—
140	NaCl	0,41	0,38
23	KCl	0,33	0,36
150	KCl	0,39	0,38

Keine Komplexbildung in bezug auf Chlor tritt ein. Die Hydrolyse schreitet nach Monaten noch weiter fort, hierbei werden die Chlorionen weniger vermehrt als die Wasserstoffionen, und die beiden Ionenarten werden schließlich etwa gleich. Man könnte das letztere vielleicht auch so ausdrücken, daß die spätere Änderung des Hy-

¹⁾ Die Ionenkonzentrationen sind alle aus Messungen mit derselben etwas zu konzentrierten Salzsäure berechnet und deshalb zu niedrig (etwa zwei Hundertstel).

²⁾ Messungen hier nicht abgedruckt. Die Vergleichssalzsäuren wurden mit den entsprechenden Salzen versetzt.

drolysegrads hauptsächlich durch Zerfall der anfänglich anwesenden zinnhaltigen Kationen bedingt wird. Woher die gleichzeitig gebildeten Chlorionen stammen, bleibt dabei unentschieden.

b) Löslichkeitsbestimmungen von Ammonium- und Kaliumstannichlorid.

Diese Versuche beabsichtigten die Beständigkeit des Komplexes SnCl_6 zu messen.

Die Löslichkeit wurde im Thermostat bei $18,0^\circ$ bestimmt. Proben wurden genommen teils nach eintägigem, teils nach sieben-tägigem Rotieren der Versuchsflaschen. In 10 cm^3 der Lösung, oder bei kleineren Löslichkeiten, 20 cm^3 , wurde die Zinnbestimmung durch Titrieren mit Eisenchlorid vorgenommen. Die kleinste von dieser Lösung verbrauchte Menge war 5 cm^3 , die größte 35 cm^3 . Die Genauigkeit der Bestimmungen geht aus den angegebenen Fehlerprozenten hervor. Da zwischen den beiden Serien eine ausgezeichnete Übereinstimmung gefunden wurde, ist folglich ein merkliches Zeitphänomen nicht vorhanden.

Die Löslichkeit wurde in salzsaurer und salpetersaurer Lösung untersucht, bei Zusatz von Chlornatrium und Chlorammonium, oder im Gemisch von diesen Reagenzien, wie in der Tabelle angegeben ist. Um die Übersicht zu erleichtern, habe ich hier die Ionenkonzentrationen berechnet (vollständige Dissoziation für starke Elektrolyte), wobei folgendes zu bemerken ist. Es ist natürlicherweise unmöglich, die Ionenkonzentrationen genau anzugeben, da man keine Kenntnisse über die Gleichgewichte in der Lösung hat. Die (H)-Konzentration ist gleich der Konzentration der zugesetzten Säure geschätzt, die (H_4N) -Konzentration gleich der doppelten Zinnmenge (bei der Löslichkeitsbestimmung des Ammoniumchlorids), schließlich wurde der Wert (Cl) als die Summe des zugesetzten Chlorids + der Chlormenge berechnet, die von der in Lösung gegangenen Ammoniumzinnchloridmenge herrührt unter der Voraussetzung, daß dieser Salz vollständig in Zinnchlorid, Ammoniumionen und Chlorionen dissoziiert ist. Nur bei den beiden Versuchen 1 und 4 wurde für (Cl) eine andere Berechnungsweise benutzt, wie aus der Tabelle hervorgeht. Die obigen Konzentrationen sind unter Berücksichtigung der Volumenänderungen der Lösungen berechnet.

Wenn Zinn in diesen — in bezug auf (Cl) und (H) ziemlich konzentrierten — Lösungen nur als SnCl_6 -Ion vorhanden wäre, würde ja das Produkt

$$(\text{Sn}) \cdot (\text{H}_4\text{N})^2 = L$$

bei Sättigung annähernd konstant sein. Dies ist gar nicht der Fall; die Variation dieser Größe ist höchst bedeutend. Wenn auch bei diesen Konzentrationen die Theorie für das Löslichkeitsprodukt schon längst aufgehört hat gültig zu sein, und starke Salzeffekte auftreten („Aussalzen“), habe ich der Übersicht halber unter der Voraussetzung, daß der Wert $L = 0,024^1$ bei Lösung 1 richtig ist, die Größenordnung der SnCl_6 -Ionen in den anderen Versuchen und daraus den Prozentgehalt $\left(100 \cdot \frac{(\overline{\text{SnCl}_6})}{(\text{Sn})}\right)$ dieser Ionen von der totalen Zinnmenge berechnet. Es mag übrigens sein, daß der absolute Wert eines solchen Löslichkeitsprodukts sehr fehlerhaft ist, aber wegen des in den meisten Versuchen konstant gehaltenen Salzgehaltes ist ein solcher Vergleich zulässig. Die unter dieser Voraussetzung berechneten Prozentzahlen variieren in sehr anschaulicher Weise. Sie zeigen, kann man zusammenfassend sagen, daß die Beständigkeit des Komplexes $\overline{\text{SnCl}_6}$ auch in Lösungen, die in bezug auf Chlorionen und Wasserstoffionen mehr als 1-normal sind, gering ist.

Recht interessant ist es zu sehen, daß die Natriumionen, obgleich sie gar nicht an der Reaktion teilnehmen, die Löslichkeit beinahe ebensoviel herabsetzen wie die Wasserstoffionen (Tabelle 13, Versuche 1 und 4, 2 und 5). Inwieweit Chlor- und Wasserstoffionen die gleichen Wirkungen auf die Komplexbildung ausüben oder nicht, läßt sich nicht entscheiden. Vergleichen wir nämlich die Versuche 4 und 6, die hierüber Auskunft geben könnten, so enthält die Lösung 4 die sehr wirksamen Natriumionen, die Lösung 6 ihrerseits Nitrationen von unbekannter Wirkungsweise.

Die Entscheidung dieser Frage ist von Belang für die Klarlegung des Reaktionsmechanismus bei der Hydrolyse von SnCl_6 . Die verschiedenen Wirkungen der Ionen finden wir bei den Verteilungsversuchen wieder.

Es mag bemerkt werden, daß die Annahme in Versuch 1, es sei z. B. 50% des Zinns als komplexes Ion vorhanden, natürlicherweise die übrigen Prozentzahlen auf die Hälfte des vorigen Wertes reduziert.

¹⁾ Rechnet man mit Aktivitäten ($\log a = -0,3 \sqrt[3]{\text{Ion}}$ für Cl und für SnCl_6 $\log a = -2 \cdot 0,3 \sqrt[3]{\text{Ion}}$), resultiert $L = 0,0003$, also ein viel kleinerer Wert. In der $\frac{(\overline{\text{SnCl}_6})}{(\text{Sn})}$ %-Reihe erhält man folgende Werte: 100, 4, 1, 40, 3 usw.

Tabelle 8.

Die Löslichkeit des Ammoniumzinnchlorids, 18°.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(H)	4	2	1	1	1	4	2	1	1	—	—	—	—
(Cl)	4	2,9	2,3	4,3	3,0	1,6	1,8	4,1	2,8	4,2	2,8	2,3	—
(H ₄ N)	0,36	0,92	1,33	0,50	1,04	0,56	0,78	3,13	1,80	4,23	2,85	2,29	1,76
Andere Ionen	—	—	—	(Na) = 3	(Na) = 1	(Na) = 1 (NO ₃) = 4	(Na) = 1 (NO ₃) = 2	—	—	—	—	—	—
(Sn)	0,182	0,460	0,664	0,252	0,518	0,280 ²⁾	0,388	0,063	0,402	0,115	0,424	0,646	0,879
Fehler % ¹⁾	0,15	0,14	0,08	0,40	0,24	0,7	0,1	0,30	0,25	0,22	0,44	0,15	0,06
L	0,024	(0,389)	(1,17)	(0,137)	(0,559)	(0,157)	(0,301)	(0,616)	(1,31)	(2,06)	(3,44)	(3,39)	(2,71)
(SnCl ₆)	(0,182)	0,028	0,014	0,097	0,022	0,077	0,040	0,0025	0,0074	0,0013	0,0030	0,0046	0,0078
(SnCl) ₆ % (Sn)	100	6	2	38	4	28	10	4	2	1	1	1	1

¹⁾ Differenz zwischen der nach einem Tage und der nach sieben Tagen genommenen Probe in Prozenten.²⁾ Gravimetrisch.

Einige Versuche über die Löslichkeit des Kaliumzinnchlorids wurden auch ausgeführt. Da die Löslichkeit dieses Salzes noch größer ist, sind die Resultate in noch höherem Grade für rechnerische Zwecke ungeeignet. Die Tabelle zeigt, daß die Löslichkeit mit Chlorionen und Wasserstoffionen stark veränderlich ist. In Tabelle 9 sind die Zusammensetzungen der Lösungen angegeben, in welchen das Salz aufgelöst wurde, ohne Rücksicht auf die Veränderung nach dem Lösen.¹⁾

Tabelle 9.
Löslichkeit des Kaliumzinnchlorids.

Nr.	1	2	3	4
(H)	4	2	2	4
(K)	—	2	—	—
(Cl)	4	4	2	—
(Sn)	0,346	0,345	0,707	1,182
Fehler %	0,2	0,2	0,1	0,3

Verteilungsversuche: Wasser, Äther.

Die Auffassung von MYLIUS und HÜTTNER²⁾ über den Übergang von Zinn aus einer wäßrigen in eine ätherische Schicht will ich durch folgendes Zitat beleuchten. Nachdem sie erwähnt haben, daß nach RÖTHER in chlorwasserstoffsaurer Lösung Ferrichlorid als eine Verbindung mit Chlorwasserstoff in Äther übergeht, fahren sie fort: „Vermutlich sind bei unseren Versuchsbedingungen auch in den Fällen des Arsens, Zinns, Tellurs die Chloride als Säureverbindungen in der ätherischen Schicht enthalten. Auf diese Möglichkeit weist wenigstens die Existenz der kristallisierten Verbindungen $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{HCl} + \text{aq} \dots$ hin.“ Daß die Löslichkeit (bei etwa 17 % = 5-n. Lösung) ein Maximum erreicht, erklären sie daraus, daß hierbei eine (andere ? Sm.) Säureverbindung entsteht.

Die Auffassung dieser Verfasser ist, wie meine Versuche zeigen, unrichtig. Was in Äther übergeht, ist bis auf 4-norm. Lösung von Salzsäure reines Zinnchlorid. Die Abnahme bei höheren Konzentrationen hat wahrscheinlich ihre Ursache in der Bildung des genannten Komplexes. Nach dem Maximum bei 17 % nach MYLIUS

¹⁾ Analyse: 1. 0,6781 g Salz verbrauchten 6,45 cm³ 0,500-mol. Eisenchlorid.
2. 0,8020 g „ „ 7,67 cm³ „ „ „
% Sn: Gef. 1. 28,23 2. 28,38 Ber. 28,97.

Etwas zu kleiner Zinngehalt; es ist nicht ungewöhnlich, daß auch reinstes Pinksalz mehrere Prozente Zinn zu wenig enthält.

²⁾ MYLIUS u. HÜTTNER, l. c.

Tabelle 10.
Verteilungsversuche Wasser-Äther (Ammoniumzinnchlorid).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7 ⁴⁾	8	9	10	11	12	13
	gesätt.							ges. ⁵⁾		ges. ⁶⁾			
(H)	3,48	1,78	0,90	0,95	0,93	0,95	0,95	0,90	0,92	—	—	—	—
(Cl)	3,9	2,2	1,3	4,2	2,3	4,1	2,2	(4)	2,3	(4)	etwa 1	—	—
(H ₄ N)	0,41	0,45	0,44	0,43	0,46	0,43	0,42	(3)	1,38	(4)	2,3	1,4	0,45
(Sn)H ₂ O	0,112	0,154	0,181	0,093	0,157	0,162	0,163	0,058	0,179	0,105	0,199	0,208	0,214
(Sn)Äther	0,071	0,048	0,027	0,076	0,0485	0,0321	0,0287	0,0088	0,0335	0,0084	0,0220	0,0141	0,0066
(Sn)Äther ¹⁾	0,0762 ²⁾	0,0477	0,0271	0,0758	0,0484	0,0311	0,0287	0,0095	0,0332	0,0087	0,0202 ³⁾	0,0140	0,0065
(Sn)Äther	0,63	0,31	0,15	0,82 ³⁾	0,31	0,20	0,18	0,16	0,19	0,083	0,101	0,068	0,031
(Sn)H ₂ O	—	100%	98%	(91%)	100%	100%	100%	—	101%	—	99%	100%	99%
Sn wiedergefunden	—	—	—	(Na)=2,8	(Na)=0,9	K=2,8	(K)=0,9	—	—	—	—	—	—
Andere Ionen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(SnCl ₄) %	2,5	1,2	0,6	3,3	1,2	0,8	0,7	0,6	0,8	0,32	0,40	0,27	—
(Sn)H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Nach Chlortitrierung: berechnet unter der Voraussetzung, daß die ätherische Lösung SnCl₄ enthält. ²⁾ Nach Tabelle 11 dürfte dieser Wert zu hoch sein. ³⁾ Neuer Versuch 0,83. ⁴⁾ (Tabelle 12). ⁵⁾ Wasserlösung von Anfang: (HCl) = 1, (H₄NCl) = 3. ⁶⁾ Wasserlösung von Anfang: (H₄NCl) = 4. ⁷⁾ Nach mehreren Versuchen.

Tabelle 11.
Verteilungsversuche Wasser-Äther (Zinnchlorid).

Nr.	1	2	3	4	5	6	7 ¹⁾	8 ¹⁾	9 ¹⁾	10 ¹⁾	11	12	13
Metallion													
(H)	2,8 K	0,93 K	2,8 H ₄ N	0,93 H ₄ N	2,8 Na	0,93 Na	1,4 Mg	0,70 Mg	0,90 Ba	0,70 Ba	—	—	—
(Cl)	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	0,93	3,7	1,9	0,93
(Sn)H ₂ O	3,7	1,9	3,7	1,9	3,7	1,9	3,7	2,3	2,7	2,3	3,7	1,9	0,93
(Sn)Äther	0,298	0,214	0,149	0,229	0,120	0,197	0,120	0,211	0,175	0,189	0,134	0,200	0,233
(Sn)Äther	0,0850	0,0458	0,0289	0,0479	0,131	0,0687	0,217	0,133	0,102	0,0870	0,119 ²⁾	0,0687 ²⁾	0,0358 ²⁾
Fehler % in (Sn)H ₂ O	0,1	0,3	0,2	0,7	0,6	0,4	0,3	0,0	0,6	0,1	0,0	1,0	0,4
Fehler % in (Sn)Äther	0,6	0,4	1,3	1,8	2,4	1,0	0,1	1,2	0,3	0,2	1,2	0,8	1,4
(Sn)Äther	0,285	0,214	0,194	0,209	1,092	0,349	1,808	0,630	0,583	0,460	0,888	0,343	0,154
(Sn)H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(SnCl ₄) %	1,1	0,9	0,8	0,8	4,4	1,4	7,2	2,5	2,3	1,8	3,6	1,4	0,6
Sn(H ₂ O) %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Molarität: In der ätherischen Lösung entsprachen Chlor und Zinn einander.

²⁾ Titrierung des Chlors gab folgende Werte: 0,121; 0,0678; 0,0345.

und HÜTTNER folgt eine sehr starke Abnahme der Löslichkeit, woraus qualitativ zu schließen ist, daß erst dann die Komplexbildung größere Beträge erreicht. Dieses ist in guter Übereinstimmung mit den Resultaten unten.

Die Versuche wurden im Thermostat bei 18° ausgeführt, und die Proben nach zwei Tagen genommen. In den ätherischen Lösungen wurden sowohl Chlor als auch Zinn bestimmt, in den wäßrigen Lösungen nur Zinn. Zur Kontrolle des Resultates wurden dann aus den bekannten (abgelesenen) Totalvolumina des Äthers und Wassers nebst zugehörigen analytisch gefundenen Zinnkonzentrationen die in Summa gefundene Zinnmenge mit der zugegebenen verglichen, und wenn nicht Übereinstimmung vorhanden war, ein neuer Versuch gemacht. Obenstehendes gilt für die Versuche, bei welchen Ammoniumzinnchlorid¹⁾ benutzt wurde (Tabelle 10); bei späteren Versuchen löste ich reines Zinnchlorid in dem Säure-Salzgemische und nahm doppelte Proben aus beiden Lösungen (Tabelle 11). Schließlich wurden auch Versuche über die eventuelle Einwirkung der Zeit ausgeführt (Tabelle 12).

In Tabelle 10 sind die Konzentrationen wie in Tabelle 8 unter Rücksichtnahme auf die Volumenänderungen der Lösungen berechnet ((Cl) = Summe von Ammoniumchlorid und zugesetztes Chlorid).²⁾ Die Bezeichnungen im übrigen dürften leicht verständlich sein ((Sn)H₂O = Konzentration des Zinns in Wasser usw.).

Die Versuche mit reinem Zinnchlorid (Tabelle 11) wurden gemacht, um übersichtlichere Verhältnisse zu erzielen. Hierbei wurde überall etwa dieselbe Zinnmenge benutzt. Die wäßrigen Lösungen wurden dargestellt durch Lösen von Salz in der berechneten Menge Säure³⁾; diese Konzentrationsbestimmung ist genügend genau. In der „Fehler“-Kolumne in Tabelle 16 sind die Differenzen der doppelt genommenen Proben in Prozent angegeben.

Die Einwirkung der Zeit wurde nach Tabelle 12 untersucht. Ich gebe in dieser ganz einfach die nach verschiedenen Zeiten verbrauchten Mengen 0,5-mol. Eisenchloridlösung wieder (aus der wäß-

¹⁾ Wenn die wäßrige Lösung in bezug auf Salz gesättigt war, wurden auch aus dieser doppelte Proben genommen.

²⁾ Bei sehr kleinen Zinnmengen wurde in einigen Fällen in den ätherischen Lösungen die Zinnmenge kleiner als $\frac{1}{4}$ der Chlormenge. Die Zinnkonzentration wurde dann nach der Chlorbestimmung berechnet.

³⁾ Nur bei Magnesium wurde eine Lösung von bekannter Volumenkonzentration benutzt.

rigen Lösung wurden 10 cm^3 , aus der ätherischen 25 cm^3 auspipettiert; sechs verschiedene Probezylinder wurden mit denselben Mengen beschickt. Die Abweichungen rühren somit teilweise von Fehlern in der Bereitung der Lösungen her). Ionenkonzentrationen wie in Tabelle 10, Versuch 7.

Tabelle 12.

Nr.	1	2	3	4	5	6
Zeit (Stunden)	0,5	1,5	4	8	24	72
$\text{cm}^3\text{ FeCl}_3$ (Wasser) .	6,47	6,52	6,63	6,51	6,55	6,56
$\text{cm}^3\text{ FeCl}_3$ (Äther) . .	2,82	2,85	2,93	2,87	2,87	2,89
Teilungsverhältnis . .	0,174	0,175	0,177	0,176	0,175	0,176

Das Gleichgewicht ist somit schon nach einer halben Stunde erreicht worden; die Verteilung ändert sich nach dieser Zeit nicht merkbar auf 3 Tage. Unglaublich ist doch nicht, daß eine sehr langsame Veränderung stattfindet. Vgl. die Leitfähigkeitsversuche verschiedener Autoren in Lösungen dieser Art.

Aus Tabelle 10 und 11 ist zunächst zu ersehen: Die Verteilungszahlen sind in den beiden Tabellen für Lösungen, welche sich nur in bezug auf Chlorammonium unterscheiden, annähernd gleich. Die Gegenwart von Chlorammonium wirkt somit nicht erhöhend, im Gegenteil etwas erniedrigend auf die Verteilung ein. Da die Zinnkonzentrationen in den betreffenden Versuchen nicht identisch sind, müssen ja solche Schlüsse unsicher sein. In Lösungen, welche nur Salzsäure (in Tabelle 10 auch Ammoniumsalz) enthalten, steigen die Verteilungszahlen proportional der Säuremenge. Es ist somit kein Anzeichen dafür vorhanden, daß die Zahlen gegen einen Höchstbetrag, einen Verteilungskoeffizienten, mit wachsender Säurekonzentration anstreben. Eine zahlenmäßige Ausnutzung des Materials scheint dafür nicht möglich.

Dagegen scheint die verschiedenartige Wirkung der benutzten Salze einiger Aufmerksamkeit wert zu sein. Man kann teils die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenwirkung teils die Ionen unter sich bei derselben Konzentration vergleichen.

Die Veränderung der Ionwirkung mit der Konzentration wird durch folgende Zusammenstellung aus Tabelle 11 beleuchtet, wo a das Verhältnis der Verteilungsvermehrung zur Salzvermehrung bedeutet:

Tabelle 13.

Chlorid:	H ₄ NCl	KCl	caCl ¹⁾	NaCl	HCl	mgCl ¹⁾
Vermehrung % <i>a</i>	200 -0,02	200 +0,16	28 +0,96 ²⁾	200 +1,06	100 +1,40 ³⁾	100 +1,87

Folgende kleine Tabelle ist geeignet, die Verschiedenheit der Ionenwirkung bei derselben Konzentration der Ionen zu zeigen: Eine 0,93 HCl-normale Lösung (Nr. 13 Tabelle 11) wurde mit Chloriden versetzt, so daß der Zusatz der Normalität 2,8 in bezug auf Chlorid entsprach (siehe Tabelle 11).

Tabelle 14.

Chlorid	H ₄ NCl	KCl	HCl	NaCl	mgCl ¹⁾
Teilungsverhältnis	0,194	0,285	0,888	1,092	1,808

Bariumsalze stehen in der Reihe in der Nähe von Natrium mit etwas schwächerer Wirkung [1,40 NaCl-0,55⁴⁾; 1,40 baCl-0,46]. Die Salze bekommen also dieselbe Ordnung nach dem Einteilungsgrunde in Tabelle 14 wie nach demjenigen in der Tabelle 8. Es ist also dieselbe Ursache, die in verschiedenen Weisen ihre Wirkung zeigt.

Die Verschiedenheit der Wirkung wird in Ziffern: K:H₄N = 1,2, Na:H₄N = 5⁵⁾, und mg:H₄N = 9. In Zinnchloridlösungen wirkt also ein Zusatz von Natrium- und Magnesiumsalzen mehr zurückdrängend auf die Hydrolyse als ein Zusatz von der äquivalenten Menge Salzsäure. Diese starke Zurückdrängung der Hydrolyse erklärt zum größten Teile, warum KOWALEWSKY⁶⁾ beim Vermischen von Zinnchlorid mit Kochsalzlösungen die spez. Leitfähigkeit des Gemisches niedriger als diejenige der reinen Kochsalzlösung finden konnte.

Bei Beurteilung der Frage, inwieweit so bedeutende Variationen in den Teilungsverhältnissen zwanglos nur durch Verschiedenheiten in Aktivitätskoeffizienten und Hydratationsvermögen der verschiedenen Metallionen erklärt werden können, muß man klar darüber

¹⁾ Äquivalente.

²⁾ Der Wert für Ca ist natürlich unsicher.

³⁾ Mittel zwischen 1,20 und 1,60.

⁴⁾ Berechnet.

⁵⁾ Also Na:K = 4; ich erinnere an den Unterschied zwischen Kaliumchlorid und Natriumchlorid, welcher elektromotorisch gefunden wurde.

⁶⁾ KOWALEWSKY, l. c.

sein, daß die gefundenen Variationen kein Bild derjenigen Gleichgewichtsverschiebung sind, welche in einer wäßrigen Zinnchloridlösung durch Austausch eines Metallions gegen ein anderes stattfindet, sondern ein Bild derjenigen Gleichgewichtsverschiebung, die durch solchen Austausch und gleichzeitige Extraktion des Zinnchlorids aus der Lösung stattfindet. Das spätere Bild ist übertrieben, eine Karikatur, wenn man so will. Die Verschiedenheit der Ionenwirkung wird in den Variationen des Teilungsverhältnisses vergrößert.

In den konzentrierten Lösungen muß man mit einer Veränderung des Mediums rechnen, wodurch der Verteilungskoeffizient beeinflusst wird.

Auf den ersten Blick ist die große Verschiedenheit in der Wirkung der Salze trotzdem doch befremdend. Es scheint kaum möglich, daß sie durch z. B. die verschiedene wasserbindende Kraft und verschiedenen Aktivitätseinfluß erklärt werden kann. Wenn man aber bedenkt, daß in den hydrolytischen Gleichgewichtsgleichungen — wie man sie auch formuliert — die Konzentration des Wasserstoffions wahrscheinlich bis zur vierten Potenz, weiter hochpotenzierte Ionenaktivitätskoeffizienten eingehen, so fallen die Bedenklichkeiten weg.

Daß gewisse Salze in ihrer Wirkung sogar Chlorwasserstoff übertreffen, hängt wohl davon ab, daß Gleichgewichte zwischen Stannionen (vielleicht sowohl positive wie negative) und Chlorionen existieren, in welchen Wasserstoffionen keine Rolle spielen.

Die Versuche liefern keinen direkten Anhalt für die Schätzung des wahren Verteilungskoeffizienten des reinen Zinnchlorids zwischen Äther und Wasser, aber man kann untersuchen, welche Beträge die SnCl_4 -Konzentrationen in Wasser bei Annahme von verschiedenen hypothetischen Verteilungskoeffizienten (φ)¹⁾ annehmen. Die Reihe der verschiedenen Teilungsverhältnisse (T)²⁾ (0,2 bei H_4N und K , 1,0 bei Na und 2,0 etwa Mg in 4-norm. Lösung) gibt folgende Werte (W) des Verhältnisses $(\text{SnCl}_4) : (\text{Sn})_{\text{total}}$ in der wäßrigen Lösung:

φ	$T = 0,2$	1,0	2,0
	100 W		
2	10	50	100
5	4	20	40
25	0,8	4	8

¹⁾ Also das Verhältnis $(\text{SnCl}_4)_{\text{Äther}} : (\text{SnCl}_4)_{\text{H}_2\text{O}}$.

²⁾ Das empirisch gefundene Verhältnis.

Bei dem Koeffizienten 2 scheinen die absoluten Prozentvariationen unwahrscheinlich. Die in den Tabellen 10 und 11 unter $\frac{(\text{SnCl}_4)}{(\text{Sn})\text{H}_2\text{O}}$ angegebenen Zahlen sind unter der Annahme des Koeffizienten 25 gemacht. Diese SnCl_4 -Prozentzahlen variieren viel weniger als die entsprechenden $\overline{\text{SnCl}_6}$ -Zahlen in Tabelle 8, aber dieser Komplex muß ja auch stärker als jener mit den Chlorionen veränderlich sein gemäß der Formel:

$$(\text{SnCl}_4) \cdot (\overline{\text{Cl}})^2 = k \cdot (\overline{\text{SnCl}_6}).$$

Werden also die Prozentzahlen in Tabelle 10 mit den Quadraten der Chlorionen multipliziert, so resultiert eine neue Reihe, die mit derjenigen in Tabelle 8 große Ähnlichkeit aufweist¹⁾:

Versuch Nr. . . .	1	2	3	4	5
Tabelle 10	38	6	1	58	6
Tabelle 8	100	4	1	40	3

Zufälligerweise sind die Zahlen auch der Größe nach etwa gleich. Diese Übereinstimmung²⁾ zeigt nicht etwa, daß die Annahme in Tabelle 8 von $L = 0,024$ richtig ist.

Eine Kombination von Verteilungs- und Löslichkeitsversuchen kann auch folgendermaßen geschehen: In Tabelle 10 waren die Wasserlösungen der Versuche 1, 8 und 10 gesättigt, ihre $(\overline{\text{SnCl}_6})$ -Konzentrationen also bekannt ($L = 0,024!$). Ihre SnCl_4 -Konzentration kann, wenn $\varphi = \text{Teilungskoeff. Äther : Wasser}$ ist, gleich $\frac{(\text{SnCl}_4)_{\text{Äther}}}{\varphi}$ gesetzt werden. Man hat somit alle Daten für die Berechnung der obigen Gleichgewichtskonstante für $\overline{\text{SnCl}_6}$ und erhält

Versuch 1	Versuch 8	Versuch 10
$k \cdot \varphi = 75$	$k \cdot \varphi = 52$	$k \cdot \varphi = 89$

Die Übereinstimmung³⁾ genügt, wenden wir das Mittel $k\varphi = 70$ an. Geben wir weiter φ die Werte 5 und 25, so haben wir:

$$\begin{aligned} \varphi = 5 & \text{ entspricht } k = 14 \\ \varphi = 25 & \quad \quad \quad k = 3 \end{aligned}$$

Unter obigen Voraussetzungen kommen wir also zu dem Schlusse, daß bei etwa 1-molaren Chloridlösungen die Konzentrationen von $\overline{\text{SnCl}_6}$ und SnCl_4 etwa von derselben Größenordnung sind.

¹⁾ Werden beide Reihen mit Aktivitäten berechnet, so bekommt man auch gute Übereinstimmung, aber mit größeren Variationen.

²⁾ Die Ionenkonzentrationen sind einander nicht vollkommen gleich.

³⁾ Die Ionenkonzentrationen in den gesättigten Lösungen sind unsicher.

Zusammenfassend kann man von den Resultaten der Verteilungsversuche und Löslichkeitsbestimmungen sagen, daß sie zeigen, daß die Konzentration von sowohl SnCl_4 wie auch $\overline{\text{SnCl}_6}$, auch in hochkonzentrierten Chloridlösungen gering sind, in der Tat viel geringer als früher angenommen ist.

5. Einige Bemerkungen zu Birons Untersuchungen.

BIRON hat das Problem von der Hydrolyse des Zinnchlorids von mehreren Seiten angegriffen. Hier interessiert uns vor allem sein Versuch, die Affinität zwischen Zinnchlorid und anderen Chloriden zu bestimmen. Dies Ziel suchte er teils durch Leitfähigkeitsmessungen in Mischungen von Zinnchlorid und anderen Chloriden, teils durch spektrophotometrische Messungen zu erreichen. Beide Methoden gaben ihm übereinstimmende Resultate.

Er fand, daß in 0,5—0,7-molaren¹⁾ Zinnchloridlösungen bei Zusatz von äquivalenten Mengen von Metallchloriden die zeitliche Änderung des Leitungsvermögens (Δx) vermindert wurde, aber einen — für bestimmte Zeit — konstanten Betrag erreichte, welcher für verschiedene Metallchloride verschieden war. Die Verminderung erklärte er durch Komplexbildung und schrieb:



Die Chloride sind nach ihm elektrolytisch dissoziiert, die Chlorostannate dagegen nicht, soweit man nach den Referaten beurteilen kann. Die „Dissoziation“ der letzteren ist gleichbedeutend mit deren Zerfall in die ursprünglichen Komponenten.

Bei höheren Konzentrationen als oben findet er größere Unterschiede, z. B. auch zwischen den alkalischen Erden, und er meint, daß diese Wirkungen der verschiedenen Hydratation der Metallionen zuzuschreiben sind, aber in den mehr verdünnten (0,5—0,7-mol.) spielt die Hydratation keine Rolle mehr, und die da gefundenen Δx sind daher ein wahres Maß für den „Dissoziationsgrad“ eines gegebenen Stannichlorids (d. h. Chlorostannats), und zwar so, daß je kleiner der Dissoziationsgrad, desto größer die „Affinität zwischen Sn und M“.

Seine Affinitätsreihe ist die folgende:

Li	Mg	Ba	Co	Ca	Na	H_4N	K	Cu	Zn
1,00	0,80	0,80	0,80	0,71	0,62	0,59	0,48	0,48	0,18

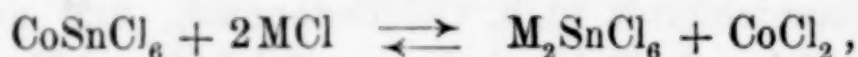
¹⁾ Im Zbl. steht „normal“, was sicher fehlerhaft ist. KOWALEWSKY schreibt gleicherweise „normal“ statt molar.

Seine Motivierung für die konstante Leitfähigkeitszunahme (Δx) lautet im Referate: „Durch die Komplexbildung wird der größte Teil des Zinnchlorids der hydrolytischen Wirkung des Wassers entzogen und zugleich seine aktive Masse konstant gehalten. Da zugleich durch Anwesenheit des Chlorostannats die Geschwindigkeit der Hydrolyse des freien Zinnchlorids stark vermindert wird, so erlangt sie einen kleinen und konstanten Wert.“

Seine Vorstellungen über die Prozesse sind zu vereinfacht. Die Chlorostannate existieren ja in diesen Lösungen nicht oder kaum (um so weniger undissoziiert), auch nicht Zinnchlorid usw. Die zeitliche Hydrolyse ist ja ein kompliziertes Phänomen, welches einerseits von dem jeweiligen Abstände vom Gleichgewichte, andererseits vom Zerfall der gebildeten Hydrolyseprodukte abhängt.

Nach seiner Affinitätsreihe vermehrt sich die Hydrolysegeschwindigkeit bei Gegenwart von Chloriden in der Richtung von Lithium bis Zink. Oben wurde gefunden, daß in derselben Reihe diese Salze den Hydrolysegrad vermindern. Diese Tatsachen sind leicht vereinbar, denn es kommt natürlich vor, daß in denjenigen Lösungen, wo anfangs der Abstand zur Gleichgewichtslage am größten ist, auch die konstante Hydrolysegeschwindigkeit (Δx) den höchsten Betrag aufweist. In analoger Weise ist die spätere (meßbare) Hydrolysegeschwindigkeit der sehr verdünnten Zinnchloridlösungen kleiner als diejenige der mehr konzentrierten. Die ersteren haben beinahe momentan die Gleichgewichtslage fast erreicht.

Die Richtigkeit seiner Affinitätsreihe suchte er zu bestätigen, indem er spektrophotometrische Untersuchungen in Mischungen von Zinnchlorid und Kobaltchlorid einerseits und anderen Metallchloriden andererseits vornahm. Er meinte konstatiert zu haben, daß Kobaltzinnchlorid sich in seiner Farbe von derjenigen des Kobaltchlorids unterscheidet, wodurch er die Möglichkeit erhielt, folgende Umsetzung zu messen:



wobei die beiden Chlorostannate nach ihm elektrolytisch undissoziiert sind.

Zu diesen Untersuchungen mag kurz folgendes bemerkt werden. Ihre theoretische Unterlage ist zweifelhaft. Die Möglichkeiten für Farbenänderungen in Kobaltsalzen sind mannigfaltig; sie verändern ihre Farbe bei Verdünnung, bei Zusatz von Salzen, wobei die Veränderung von Salz zu Salz wechselt, sie verändern ihre Farbe

durch Zusatz von Säuren. Zu allen diesen Umständen hat BIRON keine oder nur ungenügende Stellung genommen, übrigens nicht einmal berücksichtigen können. Daß Farbenänderungen beim Zusatz von Chloriden zu Zinnkobaltchlorid entstehen sollen, scheint somit von vornherein selbstverständlich. Keine Komplexbildung im Sinne BIRON's braucht für ihre Deutung angenommen zu werden. Schließlich sind die beobachteten spektralen Änderungen, welche den Affinitätsmessungen zugrunde liegen, nicht viel größer als die Versuchsfehler. Er fand trotzdem in sehr guter Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen folgende „Affinitäten“:

Li	Co	K	Zn
1,00	0,80	0,48	0,16

Zusammenfassung.

Die Konzentrationen von Wasserstoffionen und Chlorionen in wäßrigen Zinnchloridlösungen wurden gemessen: die erstgenannten teils colorimetrisch, teils elektrometrisch (Hydrochinhydronelektrode) schließlich auch polarimetrisch. Gleichzeitig wurden Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten bestimmt. Die Chlorionen und Wasserstoffionen wurden in den verdünnteren Lösungen gleichkonzentriert gefunden; von etwa 0,1-mol. und aufwärts überwogen dagegen die Chlorionen. Bei hinreichend alten Lösungen zeigten die gefundenen Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten fast immer gute Übereinstimmung mit den aus den Ionenkonzentrationen berechneten, wenn die Existenz von einwertigen positiven Zinnkomplexen angenommen wird. In frisch bereiteten Lösungen war das gefundene Leitungsvermögen 15—20 % (in 0,10-mol. und 0,4-mol Lösung bzw.) niedriger als das berechnete. Natriumsalze erniedrigten die Wasserstoffionenkonzentration bedeutend mehr als Kaliumsalze.

Die Einwirkung von Säuren und Salzen in höheren Konzentrationen (bis etwa 4-norm.) wurde mit Löslichkeitsbestimmungen (Ammoniumzinnchlorid) und Verteilungsversuchen (Äther:Wasser) untersucht. Bei den Verteilungsversuchen geht nur reines Zinnchlorid in Äther über, keine Zinnchlorwasserstoffsäure, wie früher angenommen wurde.

Noch in etwa 1-norm. Lösung von Salzsäure muß die Konzentration sowohl von SnCl_4 als auch von $\overline{\text{SnCl}}_6$ gering sein. Eine vollständige Zurückdrängung der Hydrolyse findet auch in 4-norm. Salzsäure nicht statt. Es wurde auch wahrscheinlich ge-

macht, daß die Konzentrationen von SnCl_4 und $\overline{\text{SnCl}}_6$ in den Lösungen von derselben Größenordnung sind.

Der Hydrolysegrad wird von verschiedenen Chloriden sehr verschiedenartig beeinflusst. Die zurückdrängende Wirkung steigt in der Reihe H_4N , K, Ba, Na, Mg, wenn äquivalente Mengen verglichen werden. Diese Reihe stimmt mit der sogen. „Affinitäts“-reihe BIRON's überein. Dieser Forscher hat indessen die Salzwirkung fehlerhaft gedeutet.

Die vorliegende Untersuchung wurde vor etwa zehn Jahren im Laboratorium der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen begonnen, und ich spreche hiermit meinen herzlichen Dank dem Direktor desselben, Herrn Prof. Dr. N. BJERRUM aus. Die Untersuchung wurde dann fortgesetzt in meinem Laboratorium zu Lund. Ich betrachte dieselbe keineswegs als abgeschlossen, da ich aber in der nächsten Zeit nicht Gelegenheit bekommen werde, dieselbe fortzusetzen, muß das schon Vorliegende publiziert werden. Auch dieses wird — scheint es mir — die jetzigen Kenntnisse von der Hydrolyse des Zinnchlorids unter wechselnden Bedingungen nicht unwesentlich erweitern.

Lund, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1928.

Messungen an zwei- und vierwertigen Verbindungen der seltenen Erden. I.

Beiträge zur Kenntnis der Samariumhalogenide.¹⁾

Von WILHELM KLEMM und JOACHIM ROCKSTROH.

Mit 5 Figuren im Text.

Bei der großen Ähnlichkeit, die die Elemente 57 bis 71 in ihrem chemischen Verhalten zeigen, verdienen alle Unstetigkeiten die besondere Aufmerksamkeit der Forschung. Die physikalischen Tatsachen, die zu einer Einteilung der seltenen Erden in zwei Gruppen führen — La bis (Sm bzw.) Eu einerseits, (Eu bzw.) Gd bis Cp andererseits — hat G. v. HEVESY kürzlich zusammengestellt.²⁾ Es schien von Wert, auch nach chemischen Gesichtspunkten die Frage zu prüfen, ob Tatsachen vorhanden sind, die eine Sonderstellung einzelner Elemente bzw. einzelner Elektronenkonfigurationen bedingen.

Besonders geeignet zu derartigen Aussagen scheint ein näheres Studium der Verbindungen, in denen die Lanthaniden eine von der normalen Dreiwertigkeit abweichende Valenzzahl besitzen. Man kennt bisher Vierwertigkeit in einer Reihe von verhältnismäßig beständigen Verbindungen des Ce und in einigen recht unbeständigen Oxyden des Pr und Tb; Zweiwertigkeit tritt beim Sm und Eu auf — bei Eu sind die Dihalogenide beständiger, als bei Sm.³⁾ Vereinigt

¹⁾ Eine nähere Darlegung der Versuchseinzelheiten findet sich in dem Manuskriptexemplar der Dissertation von J. ROCKSTROH. Hannover 1928.

²⁾ Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaus. Berlin 1927.

³⁾ Nach Reduktionsversuchen, die G. JANTSCH und Mitarbeiter an Gemischen seltener Erden durchgeführt haben [Z. angew. Chem. 39 (1926), 1190] schien es, als ob die Reduzierbarkeit eine allgemeine Eigenschaft der Trihalogenide der seltenen Erden sei. Wir haben dagegen bei LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 und NdCl_3 keine Anzeichen dafür finden können, daß unter den Bedingungen, bei denen SmCl_3 reduziert wird, Dihalogenide der genannten Lanthaniden gebildet werden. Herr Prof. JANTSCH bestätigte uns brieflich, daß auch er bei den genannten Salzen im reinen Zustande keine Reduzierbarkeit gefunden hat und daß insbesondere, was für die angeführten Betrachtungen wichtig ist, auch GdCl_3 nicht reduzierbar ist. Da Herr Prof. JANTSCH die Reduzierbarkeit auch der Yttererden zurzeit untersucht, verzichten wir auf die Wiedergabe dieses Teiles unserer Versuchsergebnisse.

man diese Tatsachen nach dem Vorgange von v. HEVESY zu einem Schaubilde (Fig. 1), so erkennt man, daß einmal dem La^{+++} eine „ausgezeichnete“ Konfiguration zukommt; das Bestreben, diese zu erreichen, ist bestimmend für die Vierwertigkeit des Ce; beim Pr würde die fünfwertige Stufe der Konfiguration des La^{+++} entsprechen; diese wird aber nicht erreicht, sondern nur noch die Vierwertigkeit.

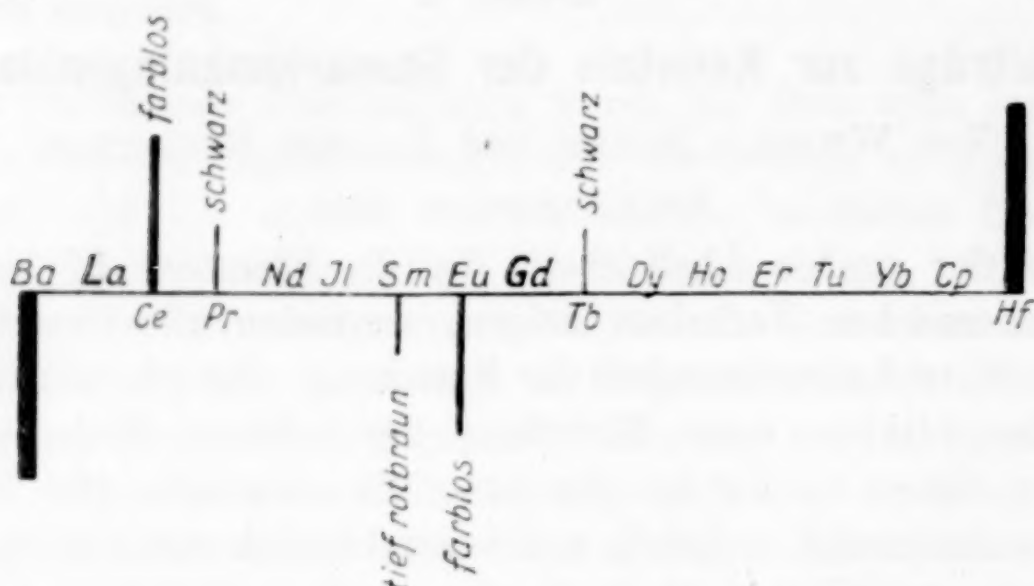


Fig. 1.

Schematische Darstellung des Auftretens vier- und zweiwertiger Verbindungen bei den seltenen Erden: Ein Strich oberhalb der Wagerechten bedeutet das Auftreten von Vierwertigkeit, ein Strich nach unten Zweiwertigkeit. Länge und Dicke der Striche sollen die Beständigkeit veranschaulichen.

Eine „ausgezeichnete“ Konfiguration ähnlicher Art, die allerdings nicht so stark ausgeprägt ist, besitzt auch Gd^{+++1} . Zunächst findet sich hier — entsprechend der Vierwertigkeit des Ce — ein höheres Oxyd des Tb. Aber auch das vorhergehende Element, Eu zeigt die Konfiguration des Gd^{+++} in der zweiwertigen Form²⁾; beim Sm liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Pr: es tritt zwar nicht einwertig auf, strebt aber in der zweiwertigen Form nach dem Gd^{+++} hin. Es ist bezeichnend, daß die zweiwertigen Verbindungen des Eu, also des dem Gd benachbarten Elements, beständiger sind, als die des Sm; man findet also genau das Entsprechende wie bei Ce^{+++} und Pr^{+++} . Und ebenso wie PrO_2 schwarz, CeO_2 nur

¹⁾ Es entspricht dem in gewisser Weise, daß Gd(III) -Salze farblos sind; die Nachbarn Eu und Tb sind in Form ihrer dreiwertigen Salze ganz schwach gefärbt, während Sm(III) - und Dy(III) -Salze verhältnismäßig kräftige Färbungen zeigen. Ganz entsprechend sind La(III) -Salze farblos, ebenso die von Ce(III) ; Pr(III) -Salze sind dann lebhaft gefärbt.

²⁾ Beim La^{+++} würde dem in gewisser Weise das Ba^{++} entsprechen.

ganz schwach gefärbt ist, finden sich auch bei den Sm-Dihalogeniden tiefe Färbungen, während das EuCl_2 farblos ist.^{1) 2)}

In den vorhergehenden Betrachtungen sind zwei Voraussetzungen enthalten, die für ihre Zulässigkeit von grundlegender Bedeutung sind: 1. Handelt es sich beim CeO_2 , PrO_2 und Tb_4O_7 wirklich um Verbindungen der vierwertigen Stufe, bei den Sm- und Eu-Dihalogeniden tatsächlich um Sm^{++} und Eu^{++} ? Ferner 2.: Ist der Elektronenaufbau der vierwertigen Elemente gleich dem der vorhergehenden, der der zweiwertigen Elemente gleich dem der folgenden im dreiwertigen Zustand?

Für die höheren Oxyde von Ce, Pr und Tb können diese Voraussetzungen als bewiesen gelten: Röntgenographische Unter-

¹⁾ Es findet sich also hier dieselbe Regelmäßigkeit, auf die früher (Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 266) bei den Ga-, In- und Tl-Halogeniden hingewiesen wurde und die auch bei den Cu(II)-Halogeniden (vgl. K. FAJANS, Naturwiss. 11 (1923), 165) zu finden ist: daß nämlich Verbindungen, die zwischen nicht existierenden und stabilen stehen, also eben noch stabil sind, tief gefärbt sind.

²⁾ Zu einem Versuch, diese Verhältnisse atomtheoretisch zu deuten, genügt natürlich die Berücksichtigung des chemischen Verhaltens allein nicht; die Aufklärung der Elektronenkonfiguration im einzelnen von physikalischer Seite aus ist andererseits noch nicht restlos erfolgt; der augenblickliche Stand dürfte etwa folgender sein: Schon CABRERA (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23 (1925), 151—157) hat anlässlich seiner magnetischen Messungen darauf hingewiesen, daß es auffällig ist, daß gerade die Lanthaniden, die ein Minimum der Magnetisierbarkeit im dreiwertigen Zustande aufweisen, fähig sind, Dihalogenide zu bilden. Es wäre an sich verlockend, an Hand einer Einteilung der 14 $4f$ -Elektronen in 6 $4f_{3/2}$ - und 8 $4f_{5/2}$ -Elektronen, wie sie sich nach dem Schema von STONER (vgl. dazu v. HEVESY, Die seltenen Erden usw. S. 36/37) ergibt, eine elektronentheoretische Erklärung zu versuchen. Bei den komplizierten Kraftfeldern im Innern eines Atoms hat aber die Unterscheidung der Elektronen nach inneren Quantenzahlen keinen rechten Sinn mehr; auch ist es bisher nicht gelungen, energetisch in den Röntgenspektren eine Unterscheidung von 2 $4f$ -Niveaus zu finden, so daß demnach das STONER'sche Schema hier eine Feinteilung gibt, die mehr aussagt, als sich zurzeit beweisen läßt. Die ausgezeichnete Stellung des Gd^{+++} kommt in dem Schema von H. LESSHEIM und R. SAMUEL (Die Valenzzahl und ihre Beziehungen zum Bau der Atome, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie 19, Heft 3, S. 50, 89) zum Ausdruck und entspricht durchaus dem, was auf Grund der chemischen Tatsachen verlangt werden muß; aber auch dieses Schema ist durchaus nicht sicher bewiesen. Herr Prof. F. HUND, dem wir zahlreiche Anregungen verdanken, wies uns darauf hin, daß sowohl dem La^{+++} , wie auch dem Gd^{+++} mit großer Wahrscheinlichkeit S-Terme zuzuweisen sind und daß diese meist besonders tief liegen, d. h. energetisch ausgezeichnet sind. Es wäre sehr interessant, ob Yb^{++} -Halogenide herstellbar sind, da auch dem Cp^{+++} ein S-Term zukommen dürfte [vgl. F. HUND, Z. Physik 33 (1925), 853.]

suchungen von GOLDSCHMIDT, ULRICH und BARTH¹⁾ haben gezeigt, daß alle drei Oxyde Fluorittypus besitzen, also im festen Zustand sicher als vierwertig zu gelten haben; für Ce ist die Vierwertigkeit ferner durch eine Reihe anderer Verbindungen belegt. Daß der Elektronenaufbau dem der vorhergehenden Elemente im dreiwertigen Zustande entspricht, ist für CeO_2 und PrO_2 durch die Gültigkeit des KOSSEL'schen magnetischen Verschiebungssatzes bewiesen²⁾; für das schwarze Terbiumoxyd ist dieser Beweis allerdings noch nicht erbracht.

Für die Dihalogenide von Eu und Sm lagen entsprechende Messungen noch nicht vor und es war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, sie zunächst für die Sm-Dihalogenide zu erbringen; wir haben daher Dichten, Ammoniakate und Magnetismus untersucht.

Vielleicht wäre es vorteilhafter gewesen, erst das leichter darzustellende und weniger zersetzliche EuCl_2 zu untersuchen, aber Eu-Salze standen uns zunächst nicht zur Verfügung, während ein kleiner Vorrat an Sm-Salzen, der von PRZIBYLLA stammte, im Institut vorhanden war; außerdem verdanken wir eine größere Menge Samarium der Liebenswürdigkeit des Freiherrn AUER VON WELSBACH.

Bei den Versuchen zur Reindarstellung von SmCl_2 hatten wir zunächst ziemlich unerwartete Mißerfolge³⁾; auch G. JANTSCH, H. RÜPING u. W. KUNZE⁴⁾, sowie W. PRANDTL und H. KÖGL⁵⁾, denen die Reindarstellung von SmCl_2 in neuester Zeit geglückt ist, berichten über große Schwierigkeiten, die sie zu überwinden hatten. Wir erfuhren von den Versuchen der genannten Herren,

¹⁾ GOLDSCHMIDT, ULRICH u. BARTH, Osloer Akademie-Berichte Nr. 5 und 7 (1925), Nr. 2 (1926).

²⁾ Vgl. dazu die Messungen von B. CABRERA, J. Phys. 6 (1925), 252; ST. MEYER, Phys. Ztschr. 26 (1925), 51, 479. Wie Herr Prof. E. WEDEKIND uns mitteilte, fand er an einem von W. PRANDTL dargestellten PrO_2 $\chi = 13,3 \cdot 10^{-6}$, entsprechend einer Magnetonzahl (nach WEISS) von 11,5, was mit dem von zahlreichen Autoren gemessenen Magnetismus des Ce^{+++} (11–12 Magnetonen) vollkommen übereinstimmt. Infolgedessen können wir der Annahme von PRANDTL u. HUTTNER [Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 235], daß PrO_2 als $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_5$ aufzufassen sei, um so weniger zustimmen, als auch die Gleichheit im Gitteraufbau von PrO_2 und CeO_2 dagegen spricht; auch die „Gleichräumigkeit“ von Pr_2O_3 und Pr_2O_4 , auf die W. BILTZ (Nachr. der Ges. der Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1926, 70) hingewiesen hat, läßt sich mit der Auffassung von PRANDTL u. HUTTNER schwer in Einklang bringen.

³⁾ C. MATIGNON u. E. CAZES [Compt. rend. 140 (1905), 1637; 142 (1906), 83; Ann. Chim. Phys. (8) 8 (1906), 418] geben an, daß ihnen die Reindarstellung ohne Schwierigkeiten gelungen sei.

⁴⁾ G. JANTSCH, H. RÜPING u. W. KUNZE, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 210.

⁵⁾ W. PRANDTL u. H. KÖGL, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 265.

als wir zu etwa 85%igen Präparaten gekommen waren; Herr Prof. JANTSCH war so freundlich, uns mehrfach über die Ergebnisse seiner eigenen Untersuchungen Mitteilung zu machen, so daß unsere weiteren Versuche sehr erleichtert wurden. Trotzdem ist es uns nicht gelungen, reproduzierbar zu so hochprozentigen Präparaten zu gelangen, wie die genannten Autoren, ohne daß wir für diese Verschiedenheit einen Grund angeben könnten.¹⁾ Um nicht unnötig Parallelarbeit zu leisten, haben wir daher unsere Versuche abgebrochen, als es uns gelang, reproduzierbar etwa 90%ige Präparate zu erhalten und an diesen unsere Messungen ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind daher als vorläufige anzusehen; insbesondere wurde die Genauigkeit auch dadurch herabgemindert, daß wir wegen der geringen Ausbeute bei der Darstellung — Näheres im Versuchsteil — nur mit kleinen Mengen arbeiten konnten. Trotzdem glauben wir, daß die Verhältnisse in allen wesentlichen Punkten richtig erfaßt sind. Neben den Messungen an Dihalogeniden sind parallel solche an Trihalogeniden durchgeführt, um Vergleichs- und Kontrollwerte zu besitzen.

Die Versuchsergebnisse berechtigen zu der Aussage, daß die S. 183 erwähnten Voraussetzungen erfüllt sind. I. SmCl_2 und SmBr_2 verhalten sich wie typische Dihalogenide und sind den Dihalogeniden des Sr und Pb besonders ähnlich.²⁾ Dieses zeigt sich zunächst für die Molekularvolumina, wie sich aus Tabelle 1 ergibt. Allerdings ist die Zuordnung nicht ganz eindeutig; das Molekularvolumen des Chlorids nähert sich etwas mehr dem des PbCl_2 , das Bromid schließt sich dem SrBr_2 mehr an. Da in die Werte für

Tabelle 1.
Molekularvolumina.

	Cl_2	Br_2
Ca	51,6	59,6
Sr	51,9 ₅	58,9
Ba	54,0	62,2
Sm	48	60
Sn	48,0	56,6
Pb	47,3	55,0

¹⁾ Nur in einem Falle erhielten wir ein 98,5%iges SmBr_2 . Herr Prof. JANTSCH teilte uns mündlich mit, daß sich auch bei seinem Versuche die Reaktion als sehr launisch erwiesen habe und daß er mehrfach nach mehreren Reduktionen, die zu sehr hochprozentigen Präparaten geführt hatten, unerwartet wieder Präparate niederen Reduktionsgrades erhalten habe, ohne daß er eine Erklärung für dieses Verhalten geben könnte.

²⁾ Wegen der Lanthanidenkontraktion war nicht Ähnlichkeit mit dem BaCl_2 , sondern mit dem niedrigen Homologen, dem SrCl_2 , zu erwarten; die in Anmerkung 8, S. 188, ausgesprochene Vermutung, daß Sm^{++} und Eu^{++} ein 5_s -Elektron enthalten, würde eine gewisse Ähnlichkeit mit dem „ungesättigten“ Pb^{++} besonders gut verstehen lassen.

die Molekularvolumina noch etwaige Verschiedenheiten des Gittertypus¹⁾ eingehen, wird man dem Unterschied zwischen SrCl_2 und SmCl_2 vorläufig kein allzu großes Gewicht beizulegen haben²⁾; der Radius des Sm^{++} -Ions dürfte nahe bei 1,3 Å liegen.³⁾

Da die Schmelzpunkte im allgemeinen besonders empfindlich gegen Beimengungen sind, wurde von ihrer Bestimmung abgesehen. JANTSCH, RÜPING und KUNZE ermittelten den Schmelzpunkt des SmCl_2 zu etwa 740°; der des Bromürs dürfte nach den Erfahrungen bei der präparativen Darstellung in demselben Temperaturbereich liegen. Die Dihalogenide sind demnach sicher Ionengitter. Einen Vergleich der Schmelzpunkte mit denen der Sr- und Pb-Halogenide zeigt Tabelle 2; auch in der Schmelzbarkeit stehen die Sm-Dihalogenide zwischen den entsprechenden Sr- und Pb-Salzen. Die Sm-Trihalogenide schmelzen ungefähr bei denselben Temperaturen wie die Dihalogenide.

Tabelle 2.
Schmelzpunkte.

	Cl_3	Cl_2	Br_3	Br_2
Sr	—	872°	—	643°?
Sm	628°	740°	628°	(\approx 700°)
Pb	—	498°	—	373°

Während die genannten physikalischen Konstanten der Sm(II) -Halogenide mit der Auffassung, daß es sich um wirkliche Dihalogenide handelt, zum mindesten nicht im Widerspruch stehen, wird diese Auffassung besonders gestützt durch das Verhalten gegen Ammoniak.

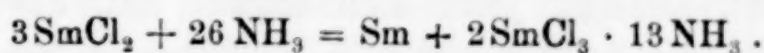
¹⁾ Herr Prof. V. M. GOLDSCHMIDT war so freundlich, uns mitzuteilen, daß ein von ihm untersuchtes SmCl_2 , das von W. PRANDTL stammte, sicher nicht Fluorittypus besitzt, wie SrCl_2 ; CaCl_2 , BaCl_2 und PbCl_2 besitzen aber ebenfalls andere Struktur, so daß dieser Befund nicht gegen unsere Annahme spricht. Wir werden versuchen, der Anregung von Herrn GOLDSCHMIDT, SmF_2 darzustellen, in nächster Zeit nachzukommen, weil hier Deformationswirkungen eine geringere Rolle spielen dürften, so daß CaF_2 -Struktur zu erwarten ist.

²⁾ Daß bei den Dichtebestimmungen grobe Fehler nicht vorgekommen sind, zeigt die nahe Übereinstimmung der nach W. BILTZ (mit dem halben Sm-Atomvolumen) berechneten Halogenvolumina mit sonst gefundenen Werten: Cl-Volumen für SmCl_3 gef. 16,6, für SmCl_2 18—19 cm^3 ; Normalwert für gesättigte Verbindungen 16,5, für ungesättigte 18—19 cm^3 ; für SmBr_3 20,3, für SmBr_2 24—25, Normalwert 20 bzw. 23—25 cm^3 .

³⁾ Hiermit würde übereinstimmen, daß nach GOLDSCHMIDT [GERLAND's Beiträge zur Geophysik 15 (1926), 49] Eu möglicherweise zweiwertig in Sr-Mineralien vorkommen.

Es ist dies bisher die einzige chemische Reaktion, die beim SmCl_2 einigermaßen sicher verfolgt werden konnte; allerdings trat auch hier, namentlich bei Temperaturen über 0° , schließlich Zersetzung ein. Trotzdem dürften die in Fig. 2 angegebenen Isothermen für die Konzentrationen > 2 Mole NH_3 zuverlässig sein. Sie zeigen ein überraschend einfaches Bild und, was besonders wichtig ist, sehr große Ähnlichkeit mit den Isothermen des SrCl_2 und geben damit wohl die beste Bestätigung der gemachten Annahmen.¹⁾

W. PRANDTL und H. KÖGL haben die Ansicht ausgesprochen, daß SmCl_2 eine Lösung von Metall in SmCl_3 sei, und stützen dies namentlich damit, daß beim Behandeln von SmCl_2 mit Quecksilber bei 400° etwa 2% Sm in das Quecksilber übergeht. Wäre diese Auffassung zutreffend, dann sollte — in Anbetracht der sehr großen Bildungswärmen der SmCl_3 -Ammoniakate, die die der SmCl_2 -Ammoniakate erheblich übertrifft — bei der Anlage-
 rung von NH_3 bei -78° folgende Reaktion vor sich gehen:



Daß das nicht der Fall ist, zeigt ein Vergleich von Fig. 2 mit Fig. 3 (S. 192), in der die Isothermen des Systems $\text{SmCl}_3/\text{NH}_3$ aufgetragen sind, die ein sehr verwickeltes Kurvenbild ergeben.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch die Löslichkeitsverhältnisse des SmCl_2 , die namentlich von JANTSCH, RÜPING und KUNZE näher untersucht sind, den Charakter als wirkliches Dihalogenid — ähnlich den Erdalkalimetallhalogeniden — bestätigen: SmCl_2 ist schwer löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser; dieses selbe Verhalten zeigt, wenn auch nicht SrCl_2 , so doch BaCl_2 . Auch die Tatsache, daß ein schwer lösliches SmSO_4 wahrscheinlich gemacht ist (JANTSCH, RÜPING, KUNZE), spricht für die Verwandtschaft mit den Erdalkalimetall- und Bleihalogeniden.

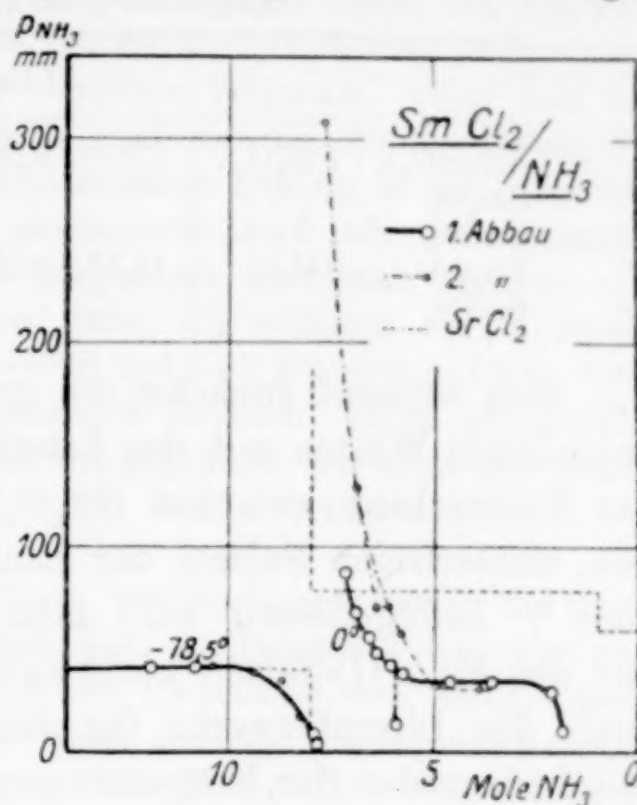


Fig. 2.

¹⁾ Eine Verwandtschaft zu den Pb-Halogeniden prägt sich in den Ammoniakaten viel weniger aus; allerdings findet man auch dort ein Oktammin; die Ammoniakate des PbCl_2 sind aber viel weniger beständig.

Daß auch die zweite Voraussetzung, die S. 183 gefordert war, erfüllt ist, zeigt Tabelle 3, in der die Ergebnisse der magnetischen Messung zusammengefaßt sind.

Tabelle 3.
Magnetonenzahlen (nach WEISS).¹⁾

	Literaturwerte	hier gef.
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7,05 ²⁾ , 8,02 ³⁾ , 8,06 ⁴⁾ , 7,57 ⁵⁾	
Sm_2O_3		7,6
SmBr_3		9,5
$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	15,5 ²⁾), 17,9 ³⁾ , 19,6 ⁴⁾	
SmBr_2		20,2

Man erkennt zunächst die gute Übereinstimmung des für Sm_2O_3 gefundenen Wertes mit den Literaturwerten für Sm^{+++} ; wichtig ist der Unterschied zwischen Sm_2O_3 und SmBr_3 , da er zeigt, daß in den wasserfreien Salzen der Einfluß des Anions von Belang sein kann.⁷⁾ Infolgedessen wird man auch beim Vergleich von SmBr_2 mit den Eu (III)-Salzen nicht allzu anspruchsvoll sein dürfen, zumal auch die Literaturwerte für Eu^{+++} — infolge des wechselnden Reinheitsgrades der Präparate — nicht sehr sicher sind. In erster Näherung ist jedenfalls der KOSSEL'sche Satz erfüllt; der Elektronenaufbau des Sm^{++} dürfte somit dem des Eu^{+++} gleich sein.⁸⁾

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Versuche eine starke Stütze für die Auffassung sind, daß man im SmCl_2 und SmBr_2 wirklich Dihalogenide mit zweiwertigem Sm vor sich hat; wir hoffen, durch entsprechende Messungen an Eu-Dihalogeniden diese Ansicht noch weiterhin bestätigen zu können.

¹⁾ Dem herrschenden Gebrauch folgend, sind die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen in Magnetonenzahlen gegeben, obwohl die Temperaturkoeffizienten nicht bestimmt sind und man infolgedessen nicht weiß, ob das CURIE'sche Gesetz erfüllt ist; gerade beim $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ stimmt der Temperaturkoeffizient nicht mit der Theorie überein!

²⁾ ST. MEYER, Phys. Ztschr. 26 (1925), 53, 478.

³⁾ B. CABRERA, J. Phys. 6 (1925), 252.

⁴⁾ DECKER, Ann. d. Phys. 79 (1926), 324.

⁵⁾ ZERNICKE u. JAMES, Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926), 2827.

⁶⁾ Für den Gd-Gehalt korrigiert.

⁷⁾ Diese Frage wird zurzeit experimentell weiter verfolgt.

⁸⁾ Die Frage nach dem Elektronenaufbau des Eu^{+++} und damit des Sm^{++} ist leider noch nicht genügend geklärt; bei der Annahme von 6 4_f -Elektronen sollte man eigentlich Diamagnetismus erwarten [vgl. F. HUND, Z. Physik, 33 (1925), 853]. Gegenüber den Erklärungsversuchen von G. v. HEVESY (Die

Versuche.

I. Präparatives.

a) Darstellung von SmCl_3 und SmBr_3 . Die als Ausgangspräparate benutzten Trihalogenide bereiteten wir nicht durch Entwässerung der Hydrate, da diese Operation verhältnismäßig langwierig ist¹⁾, sehr sorgfältige Temperaturregelung und damit ständige Aufsicht verlangt; wir zogen daher vor, das Trichlorid direkt aus dem Oxyd durch Erhitzen im $\text{Cl}_2/\text{S}_2\text{Cl}_2$ -Strome zu gewinnen. Man erhält dabei nahezu ausnahmslos oxydfreie Präparate, wenn man von lockerem Oxyd ausgeht, wie man es erhält, wenn man bei der Darstellung des Oxalats die Fällung aus mäßig stark salpetersaurer Lösung in der Hitze vornimmt; das aus feinflockigem Oxalat entstehende Oxyd läßt sich schlechter chlorieren. Wichtig ist, daß man das Gasmisch genügen lange bei verhältnismäßig tiefer Temperatur einwirken läßt; wir erhitzen etwa 1 Stunde auf $400-500^\circ$, etwa 3 Stunden auf $500-600^\circ$ und 2-3 Stunden auf $600-650^\circ$. Das so erhaltene Pulver wurde zur Reduktion benutzt. Sollte geschmolzen werden, so wurde schnell auf 750° erhitzt und abgekühlt, bei etwa 500° wurde der Cl_2 -Strom durch CO_2 ersetzt. Gef. 41,52; 41,43; 41,43; 41,40% Cl; ber. 41,43%.

Reines Tribromid konnten wir durch vielstündiges Erhitzen des Oxyds im CO/Br_2 -Strome bei $500-650^\circ$ nicht erhalten; die Präparate enthielten stets noch etwas Oxyd. Dagegen erwies sich die Umsetzung von SmCl_3 -Pulver, wie es auf die vorstehend beschriebene Weise erhalten wurde, mit HBr -Gas als eine bequeme Methode zur Darstellung von SmBr_3 . Die Einwirkung erfolgte bei 1-2 g Einwage in etwa 7 Stunden bei langsam von 400 auf 620° ²⁾ gesteigerter Temperatur. Gef. 61,31; 61,42; 61,46% Br; ber. 61,46%.

seltenen Erden usw., S. 44) könnte man auch die Möglichkeit in Betracht ziehen daß im Eu^{+++} nur 5 4_- - und 1 5_- -Elektron vorhanden sind; es würde diese Anordnung, wie wir einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. F. HUND entnehmen, einen Magnetismus von ~ 16 Magnetonen verlangen, was mit dem besten Literaturwert gut übereinstimmt. Vielleicht wird diese Umordnung auch schon bei Sm^{+++} vorbereitet, das einen ganz anderen Temperaturkoeffizienten der magnetischen Suszeptibilität besitzt, als die anderen seltenen Erden [vgl. ZERNICKE u. JAMES, Journ. Amer. Chem. Soc. 48 (1926), 2827]. Das würde dafür sprechen, das beim Sm^{+++} zwei energetisch nahezu gleichwertige Zustände vorhanden sind und daß bei der geringen Energiezufuhr, die einer Temperaturerhöhung entspricht, ein Übergang zwischen diesen beiden Zuständen im Atom vor sich geht, dessen Einfluß sich der normalen Temperaturabhängigkeit des Magnetismus überlagern würde. Man hätte dann einen Fall der schon mehrfach vermuteten „Elektronenisomerie“ vor sich [vgl. u. a. R. SWINNE, Z. Elektrochem. 31 (1925), 417]. Mit dem Verhalten des Sm^{++} würde ein solches „AußenElektron“ verträglich sein, da es die kleinen Abweichungen von den Sr-Salzen und die Ähnlichkeit mit den Pb (II)-Halogeniden erklären würde,

¹⁾ J. C. KLEINHEKSEL u. H. C. KBEMERS, Journ. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 960, benötigten dazu mehrere Tage, wenn unter Atmosphärendruck gearbeitet wurde.

²⁾ SmBr_3 schmilzt bei 628° ; vgl. S. 196.

b) Darstellung von SmCl_2 und SmBr_2 . Da über die Darstellung von SmCl_2 und SmBr_2 ganz kürzlich von G. JANTSCH, H. RÜPING und W. KUNZE¹⁾ einerseits, von W. PRANDTL und H. KÖGL²⁾ andererseits, berichtet worden ist, erübrigt es sich, unsere eigenen Versuche im einzelnen zu beschreiben.³⁾ Unsere Erfahrungen stimmen mit denen der genannten Autoren weitgehend überein; nur gelang es uns nicht, die Reduktion in der angegebenen Zeit (15 Stunden) so weit zu treiben wie JANTSCH, RÜPING und KUNZE. Wir haben bis zu 30 Stunden⁴⁾ reduziert, ohne reproduzierbar höhere SmCl_2 -Gehalte zu erreichen, als 90—92%; nur in einem einzelnen Falle enthielt ein Präparat 98,5% SmBr_2 .

Die Hauptschwierigkeit lag bei unseren Versuchen in dem starken „Kriechen“ der Substanz, das zu starken Verlusten und Verunreinigungen der Präparate führte. Dieses Kriechen war im Quarzschiffchen stärker als im Pt-Schiffchen⁵⁾ und brachte vor allem den Nachteil mit sich, daß Teile der Schmelze mit der Wand des benutzten Rohres aus durchsichtigem Quarzglas in Berührung kamen und bei dem langen Erhitzen auf 700 und 800° mit Oxyd verunreinigt wurden.⁶⁾ Bei Reduktionen im NH_3 -Strom war dieses Kriechen viel stärker als im H_2 -Strome.⁷⁾ Es scheint daher ein entscheidender Vorteil, daß man nach PRANDTL und KÖGL bei Verwendung von Goldschiffchen dieses Kriechen nahezu gänzlich vermeiden kann. Neben dem Kriechen störte auch ein Verspritzen, das bei 600—650° auftrat, wenn infolge niedrig schmelzender Eutektika alles flüssig war.

¹⁾ G. JANTSCH, H. RÜPING u. W. KUNZE, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 210.

²⁾ W. PRANDTL u. H. KÖGL, Z. anorg. u. allg. Chem. 172 (1928), 295.

³⁾ Näheres in dem Manuskriptexemplar der Dissertation ROCKSTROH.

⁴⁾ PRANDTL u. KÖGL haben, wie uns erst nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung bekannt wurde, bis zu 80 Stunden im H_2 -Strome reduzieren müssen.

⁵⁾ Bei Reduktion im Pt-Schiffchen wurde das im Quarzschiffchen hergestellte pulvrige Trichlorid im Darstellungsrohr in ein ausgeglühtes Pt-Schiffchen umgekippt, während ein lebhafter CO_2 -Strom das Eindringen von Feuchtigkeit verhinderte. Sollte SmBr_2 dargestellt werden, so wurde erst jetzt mit HBr behandelt.

⁶⁾ Vgl. dazu W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 239.

⁷⁾ Herr Dr. RÜPING berichtete uns mündlich, daß auch er durch dieses Kriechen sehr unangenehm gestört worden ist.

Für die Analyse von SmCl_2 bzw. SmBr_2 möchten wir den Hinweis von JANTSCH, RÜPING und KUNZE, daß man sich auf Cl- und Sm-Bestimmung allein nicht verlassen darf, besonders unterstreichen. Wir haben unseren Gehaltsbestimmungen stets die Wasserstoffanalyse zugrunde gelegt; der Überschuß an Cl über die für das gefundene SmCl_2 berechnete Menge ergab dann den Betrag an SmCl_3 und die Differenz gegen 100% den Oxydgehalt; eine Sm-Bestimmung kontrollierte dann die Rechnung. Es zeigte sich dabei, daß ein Teil des Oxyds bzw. Oxyhalogenids in verdünnter Essigsäure löslich ist; man darf also auf Grund der Löslichkeit in verdünnter Essigsäure allein nicht auf die Abwesenheit von Oxyd schließen.¹⁾

Der Gehalt unserer Präparate an SmCl_2 bzw. SmBr_2 betrug in den meisten Fällen 90—92% Dihalogenid, 4—8% Trihalogenid; außerdem glückte es uns in den meisten Fällen nicht, geringe Oxydgehalte (1—3%) zu vermeiden. Einmal spielt hierfür, wie bereits betont, die Reaktion mit dem Gefäßmaterial eine Rolle, des ferner ist zu bedenken, daß auch schon ganz geringe H_2O -Mengen, die, sei es als solche oder als Gemische von NH_3 bzw. H_2 und O_2 , mit dem Gasstrom mitgeführt werden, zur Oxydbildung führen müssen.²⁾

Am Beginn unserer Versuche zur Darstellung von SmCl_2 haben wir gemäß einem Vorschlage von MATIGNON³⁾ versucht, das nicht reduzierte SmCl_3 mit Alkohol zu extrahieren, sowohl bei Zimmertemperatur wie auch in der Siedehitze⁴⁾; obwohl wir in geschlossener Apparatur arbeiteten und den benutzten Alkohol, nach sorgfältiger Vortrocknung, direkt von Calciumspänen abdestillierten, zersetzte sich das SmCl_2 etwas; infolgedessen hatten die Präparate, obwohl merkliche Mengen SmCl_3 herausgelöst wurden, nach der Kaltextraktion etwa denselben Gehalt an SmCl_2 wie vorher; bei der Heißeextraktion war die Zersetzung noch stärker. Dieser Weg wurde daher nicht weiter verfolgt.

¹⁾ Infolgedessen ist das Verfahren von PRANDTL u. KÖGL, in der von Oxychlorid abfiltrierten Lösung das Verhältnis $\text{Sm}:\text{Cl}$ zu bestimmen, nicht ganz unbedenklich.

²⁾ 1 mg H_2O würde ~ 10 mg Sm_2O_3 bilden, bei Verwendung von 0,5 g SmCl_2 2%. Das Vorschalten eines Schutzschiffchens mit SmCl_2 war bei uns nicht besonders wirksam; meist war der Oxydgehalt in beiden Schiffchen nahezu gleich.

³⁾ MATIGNON, Ann. Chim. Phys. (8) 8 (1906), 424.

⁴⁾ Für die Heißeextraktion wurde eine Apparatur nach M. ISHIDA u. B. TOLLENS (Journ. f. Landwirtsch. 1911, 59; Chem. Zentralbl. 1911 II, 794, dort Zeichnung) benutzt, auf die uns Herr W. GEILMANN freundlichst aufmerksam machte.

2. Ammoniakate.

a) SmCl_3 : Über die Fähigkeit des SmCl_3 , NH_3 anzulagern, hatten bereits C. MATIGNON und R. TRANNOY¹⁾ berichtet und Verbindungen mit 1; 2; 3; 4; 5; 8; 9,5; 11,5 NH_3 festgestellt²⁾; eine Nachprüfung schien erwünscht.

Anlagerung und Abbau von NH_3 erfolgten nach der im hiesigen Institut gebräuchlichen Methode im Tensimeter. Die Ergebnisse zeigt Fig. 3. Es ergeben sich Verbindungen mit 13; 8; 5; 4; $2\frac{2}{3}$; 2; 1 NH_3 .

Im einzelnen ist zu bemerken:

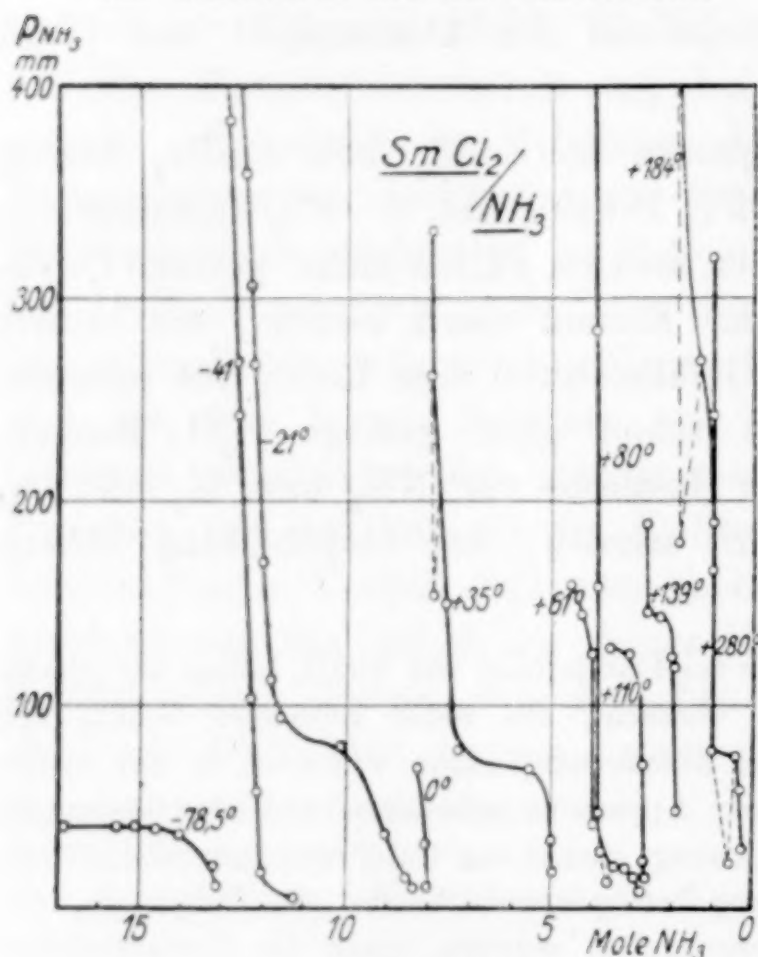


Fig. 3.

1. Die Isothermen zeigen eine ausgesprochene Neigung der Ammoniakate zur Bildung von Mischkristallen an; der Abfall wird dadurch vielfach verwischt.

2. Oberhalb von 8 Mol NH_3 findet sich weitgehende Mischbarkeit; mit einigem Vorbehalt ist auf ein 13-Ammin zu schließen.³⁾

3. Die Existenz einer stabilen Verbindung

$\text{SmCl}_3 \cdot 9,5 \text{ NH}_3$,
sowie $\text{SmCl}_3 \cdot 11,5 \text{ NH}_3$,
ist aus den Isothermen nicht ersichtlich; wahrscheinlich ließen sich

MATIGNON und TRANNOY durch die langen Einstellzeiten, wie sie für derartige feste Lösungen charakteristisch sind⁴⁾, täuschen.

¹⁾ C. MATIGNON u. R. TRANNOY, Compt. rend. 140 (1905), 141.

²⁾ Über Ammoniakate von LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_2 vgl. F. EPHRAIM u. R. BLOCH, Ber. 59 (1926), 2692.

³⁾ Es ist bemerkenswert, daß die Differenz zwischen dem höchsten und dem nächst niedrigen Ammin nicht 6 oder 8, sondern 5 ist; derartiges scheint für alle Trihalogenide zu gelten; vgl. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 241; auch für die Al-Halogenide gilt nach unveröffentlichten Versuchen das gleiche.

⁴⁾ Infolgedessen wurde bei unseren Versuchen auf Druckeinstellung von oben verzichtet.

4. Auch zwischen 8 und 5 Mol zeigte sich die erwähnte Neigung zur Mischkristallbildung; die Druckeinstellung dauerte meist mehrere Tage.

5. Beim Abbau des 8-Ammins und später beim 4-, 2- und 1-Ammin traten Unterschreitungserscheinungen auf.¹⁾

6. Ein Triammin existiert nicht; der Druckabfall erfolgte bei 3 Isothermen bei 2,74 bis 2,66 Mol.²⁾ Auch hier wie beim Abfall zum 2-Ammin und zwischen 2- und 1-Ammin trat die Neigung zur Bildung fester Lösungen stark in Erscheinung; man erhielt zum Teil nach 160 Stunden noch keine Druckkonstanz.³⁾

7. Im Gebiet zwischen 1 und 0 Mol NH_3 trat Ammonolyse auf.

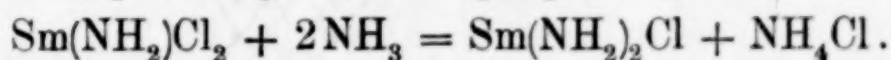
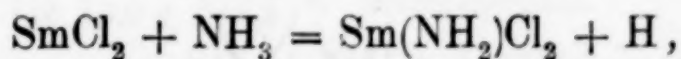
b) SmCl_2 : Das Ausgangsmaterial enthielt 88% SmCl_2 , 7% SmCl_3 und 5% Sm_2O_3 . Das Chlorür nahm unter starker Aufquellung begierig NH_3 auf und verwandelte sich in ein gelbbraunes Pulver.

Fig. 2 (S. 187) zeigt, daß der Abbau hier im Gegensatz zum Trichlorid sehr einfach verlief: man erkennt die Existenz eines 8-Ammins, das Fehlen von Verbindungen im Bereich zwischen 8 und 2 Molen NH_3 und die Neigung zur Bildung von Mischkristallen.

Im einzelnen ist zu bemerken:

1. Ein Einfluß der nicht reduzierten Anteile ist nicht erkennbar; das war zu erwarten, da Trichlorid eine Erhöhung, Oxyd eine Verminderung der Ammoniak-anlagerung bewirkt. Mit Rücksicht hierauf, wie auf die unten beschriebene Ammonolyse, wurde davon abgesehen, auf reines Dichlorid umzurechnen.

2. Ammonolyse. Die Übereinstimmung zwischen gasvolumetrischer Bestimmung und Wägung war durchweg schlecht; selbst bei den niedrigen Temperaturen ($-78,5^\circ$ und 0°) ergab die Wägung, daß der Gewichtsverlust geringer war, als sich aus den abgegebenen Gasmengen berechnete. Offenbar reagierte SmCl_2 mit NH_3 in ähnlicher Weise wie mit Wasser, etwa nach dem Schema:



¹⁾ Vgl. dazu auch W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 124 (1922), 234; W. KLEMM, l. c. 163 (1927), 240.

²⁾ Auch einige der von EPHRAIM u. BLOCH gegebenen Kurven für die anderen Lanthanidchloride ergeben Anzeichen für ein $2\frac{2}{3}$ -Ammin.

³⁾ Die Form der Zeitdruckkurven entsprach der früher von W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 163 (1927), 246 als typisch für Mischkristalle angegebenen.

Infolgedessen enthielt das Gas nicht nur NH_3 , sondern auch H_2 , so daß die gasvolumetrische Berechnung nicht mehr zulässig war.

Besonders stark wurde die Zersetzung bei höheren Temperaturen ($30-100^\circ$); es zeigte sich dann ein Sublimat von NH_4Cl ; in der Substanz bemerkte man einzelne weiße Stellen. Dementsprechend betrug der Gehalt an SmCl_2 nach beendetem Abbau nur noch 33% .

Durch die Ammonolyse wird auch verständlich, daß bei einem zweiten Abbau an demselben Präparat, der nach Aufnahme der 0° -Isotherme erfolgte, der Abfall gegenüber dem ersten etwas verschoben war.

3. Die Farbe des 8-Ammins ist braun; bei einem Gehalt des Bodenkörpers zwischen 7 und 6 Molen NH_3 erfolgte ein Farbumschlag von Braun zu Hellgrün; mit fallendem NH_3 -Gehalt wurde die Farbe immer dunkler.

3. Dichten.

a) Trihalogenide. Die Dichten wurden auf die im hiesigen Laboratorium übliche Weise mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt.

SmCl_3 und SmBr_3 wurden als erstarrte Schmelze zur Messung verwendet, weil sie in dieser Form ohne Bedenken kurze Zeit mit der Luft in Berührung kommen können. Die Stücke wurden im Wägegglas sehr rasch mit einer Pinzette etwas zerbrochen und im verschlossenen Pyknometer gewogen.

Tabelle 4.

Dichtemessungen (Trihalogenide).

Substanz	Nr.	d_4^{25} Petr.	Einwage	Verdr. Petr.	d_4^{25}	Bemerkungen
SmCl_3	1	0,8040	2,8226	0,5225	4,343	Präp. fein zerstoßen Aus d. Schmelze abgeschreckt Bei 600° getempert $4,31^3) \pm 0,01$ MV. = $59,6 \text{ cm}^3$.
	2	0,8040	1,6398	0,3073	4,290	
	3	0,8040	0,9999	0,1865	4,290 ¹⁾	
	4 ²⁾	0,8017	1,1599	0,2160	4,305	
	5 ³⁾	0,8017	1,3311	0,2477	4,308	
SmBr_3	1	0,8005	1,2656	0,1882	5,37 ¹⁾	$5,40 \pm 0,02$ MV. = $72,3 \text{ cm}^3$.
	2	0,8038	1,6968	0,2490	5,43 ⁴⁾	
	3	0,8040	2,3240	0,3459	5,40	

¹⁾ Für $0,6\%$ Oxydgehalt korrigiert.

²⁾ Messungen von Dr. L. KLEMM.

³⁾ C. MATIONON, Compt. rend. 140 (1905), 1339 fand d_4^{18} 4,465; BOURION, Ann. Chim. Phys. (8) 21 (1910), 49 d_4^0 4,27; J. H. KLEINHEKSEL u. H. C. KREMERS, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 964 d_4^{25} 4,30.

⁴⁾ Für $2,2\%$ Oxydgehalt korrigiert.

Eine Zusammenstellung der ausgeführten Messungen enthält Tabelle 4.

Die Differenz zwischen den ersten beiden Messungen bei SmCl_2 legte die Vermutung nahe, daß das Chlorid in zwei Formen auftreten könnte.¹⁾ Es wurden daher zwei Proben eines Präparats in Quarzröhrchen bis zum Schmelzen erhitzt und die eine durch Einwerfen in kaltes Wasser abgeschreckt, die andere mehrere Stunden bei 600° gehalten; die Dichtemessung ergab keinen Unterschied (Präparat 4 und 5).

b) Dihalogenide. Die Dichtemessungen wurden schon in einem verhältnismäßig frühen Stadium der Untersuchung im Anschlusse an die präparativen Versuche derart ausgeführt, daß man von den erhaltenen Produkten ohne Kenntnis der Zusammensetzung zunächst die Dichte bestimmte²⁾ und erst dann den Pyknometerinhalt analysierte. Auf diese Weise wurden zum Teil verhältnismäßig schlechte Präparate gemessen, andererseits aber durch Häufung der Messungen die Fehlergrenze verringert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.
Dichtemessungen (Dihalogenide).

Substanz	Nr.	Zusammensetzung			d_4^{25} Petr.	Ein- wage	Verdr. Petr.	d_4^{25} gef.	d_4^{25} SmX_2
		SmX_2 in %	SmX_3 in %	Sm_2O_3 in %					
SmCl_2	1	86	10	4	0,8005	0,3294	0,0582	4,54	4,43
	2	85	12,5	2,5	0,8005	0,3955	0,0678	4,67	4,63
	3	85	6	9	0,8049	0,6301	0,1068	4,75	4,50
	4	90	7	3	0,8049	0,3667	0,0618	4,78	4,73
									$4,56^{3)} \pm 0,07$ MV. 48 cm^3 .
SmBr_2	1	76,5	21,5	2	0,8005	0,4652	0,0703	5,30	5,21
	2	81,5	15,5	3	0,8005	0,3693	0,0567	5,22	5,10
	3	82,5	10	7,5	0,8005	0,3990	0,0858	5,43	5,26
	4	92	5	3	0,8005	0,4631	0,0715	5,19	5,10
									$5,17 \pm 0,05$ MV. 60 cm^3 .

4. Schmelzpunkte.

Für die präparative Darstellung der Trihalogenide war die Kenntnis der Schmelzpunkte erwünscht, um ein Schmelzen während der Darstellung zu vermeiden. Die Bestimmung erfolgte in der

¹⁾ Vgl. G. v. HEVESY, Die seltenen Erden usw., S. 25.

²⁾ Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen wurde ein sehr kleines Pyknometer (3 cm^3 Inhalt) benutzt und durch 4—5faches Stopfenlüften die Genauigkeit der Einzelbestimmung vergrößert.

³⁾ MATIGNON u. CAZES fanden d_4^{25} 3,687.

bereits früher beschriebenen Weise¹⁾ im Kreuzröhrenofen. Um die Temperaturmessung sicherzustellen, wurde das Thermoelementschutzrohr direkt an das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Quarzröhrchen angeschmolzen. Die gefundenen Werte zeigt Tabelle 6.

Tabelle 6.

Schmelzpunktsbestimmungen.

Substanz	Darstellung	Aussehen der Schmelze	<i>F</i>	Bemerkungen
SmCl ₃	Cl ₂ /S ₂ Cl ₂	Hellweinrot	677° ± 1° ²⁾	Enthielt etwas Oxyd; gab beim Schmelzen Br ₂ -Dämpfe ab. Klar in Wasser lösliches Präparat.
SmBr ₃	CO/Br ₂	Rötlichgelb	626°	
	SmCl ₃ + HBr	Weinrot	628° ± 2°	

5. Magnetische Messungen.

Da dem Institut zur Zeit der Ausführung der Messungen eine magnetische Meßeinrichtung noch nicht zur Verfügung stand, benutzte man mit liebenswürdiger Erlaubnis von Herrn Prof. E. WEDEKIND die Einrichtungen seines Instituts in Hannöversch-Münden. Eine nähere Beschreibung der benutzten magnetischen Mikrowage kann an dieser Stelle unterbleiben, da von E. WEDEKIND kürzlich an anderer Stelle eine Veröffentlichung erfolgt ist.³⁾

Die Messungen wurden ausgeführt an Sm₂O₃⁴⁾, das durch Glühen des Oxalats im Pt-Tiegel hergestellt war, an SmBr₃ und SmBr₂. Wichtig war für die Zuverlässigkeit der Bestimmungen, daß das Versuchsmaterial möglichst gleichmäßig in die etwa 3 mm weiten Meßröhrchen gefüllt werden konnte, d. h. möglichst fein pulvrig war. Das Oxyd und das Tribromid konnten ohne weitere Vorbereitung verwendet werden; zum Pulvern des spröden Dibromids eignete sich die nachstehend beschriebene Einrichtung.

Unter einem Exsiccatorendeckel mit Tubus (vgl. Fig. 4) befand sich auf einem Holzklötz ein kleiner Achatmörser, rings umgeben von Schalen mit P₂O₅. Durch eine Bohrung in der Holzunterlage wurde trockenes CO₂ eingeleitet, um die beim Öffnen des Stopfens durch den Tubus einströmende Luftfeuchtig-

¹⁾ W. KLEMM u. J. ROCKSTROH, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 249.

²⁾ BOURION, Ann. Chim. Phys. (8) 20 (1916), 547 u. MATIGNON, Compt. rend. 140 (1909), 1339 fanden 686°, J. H. KLEINHEKSEL u. H. C. KREMERS, Journ. Am. Chem. Soc. 50 (1928), 962 fanden 682°.

³⁾ E. WEDEKIND, Z. angew. Chem. 41 (1928), 771.

⁴⁾ Die Anteile, die mit der Tiegelwand in Berührung gekommen waren, wurden verworfen.

keit zurückzuhalten. Nach gründlicher Vortrocknung des Apparates wurde SmBr_3 mit Hilfe eines Fallrohres in den Mörser geschüttet und mit dem Pistil

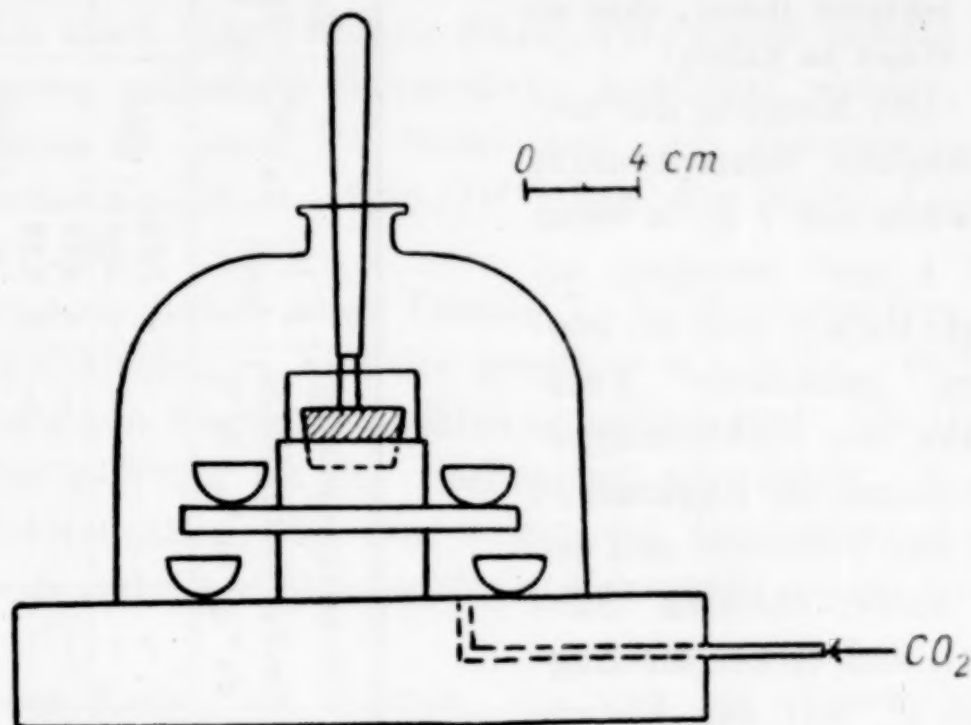


Fig. 4.

zerstoßen; eine Glasmanschette verhinderte das Wegspritzen der spröden Substanz. Nach Beendigung des Pulverns wurde die Glasglocke abgehoben und der Inhalt des Mörsers rasch in ein Wägegglas geschüttet. Der ganze Vorgang dauerte 3—5 Minuten.

Zum Einfüllen der pulverigen Substanzen in die engen Meßröhrchen wurde so verfahren, daß die Röhrchen gemäß Fig. 5 an ein Quarzgefäß angeschmolzen wurde; nachdem der ganze Apparat durch Abfächeln sorgfältig getrocknet war, wurde die Substanz bei kurzem Lüften des Stopfens aus einem Wägeröhrchen in den Ansatz *c* geschüttet und von dort durch Kippen des ganzen Apparats in kleinen Anteilen nach *d* gebracht und von *b* aus mittels eines langen dünnen Glasstabes in das Meßröhrchen gestoßen. Während der ganzen Dauer des Trocknens und Einfüllens wurde ein lebhafter Strom von trockenem CO_2 durchgeleitet. Schließlich wurde das Meßröhrchen bei *a* abgeschmolzen. Bei diesem Verfahren konnten SmBr_3 und SmBr_2 so trocken in die Meßröhrchen gebracht werden,

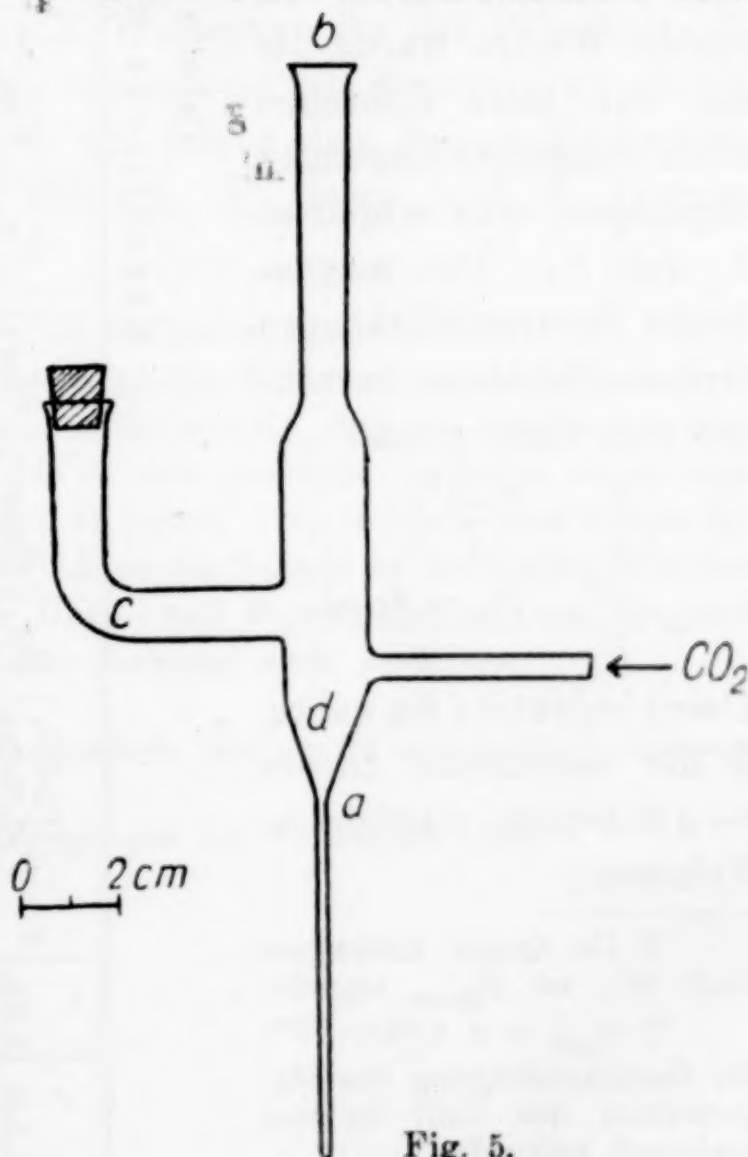


Fig. 5.

daß die Pulver sich im zuge-
schmolzenen Röhren hin und
her schütten ließen, ohne an
der Wand zu haften.

Die Messung der ma-
gnetischen Suszeptibilität
(χ wenn auf 1 g, κ wenn
auf 1 cm³ bezogen) er-
folgte derart, daß bei kon-
stant gehaltener Feld-
stärke des Elektromagne-
ten einmal die Zugkraft F'
auf das Röhren mit der
zu untersuchenden Sub-
stanz und ferner die Zug-
kraft F_n' auf das bis zur
gleichen Höhe mit einer
Substanz bekannter Sus-
zeptibilität gefüllte Röh-
ren bestimmt wurde; von
beiden Werten wurde die
auf das leere Röhren
allein ausgeübte Zugkraft¹⁾
abgezogen; man erhielt so
 F_n und F . Die magne-
tische Suszeptibilität pro
Gramm Substanz berech-
net sich dann gemäß

$$\chi = \frac{\kappa}{d} = \frac{\kappa_{\text{Luft}}^2)}{d} + \frac{F}{F_n} \cdot \frac{(\kappa_n - \kappa_{\text{Luft}})}{\rho}$$

Dabei bedeutet d die wahre,
 ρ die scheinbare Dichte
(= g Substanz: scheinbares
Volumen.)

¹⁾ Da Quarz diamagne-
tisch ist, ist F_{Quarz} negativ.

²⁾ $\kappa_{\text{Luft}} = + 0,024 \cdot 10^{-6}$;
die Berücksichtigung des Ma-
gnetismus der Luft ist hier
praktisch belanglos.

Tabelle 7.
Magnetische Messungen.

Subst.	Amp.	Einw. in g	MnSO ₄ . Lösung in g	Hg in g	F_{Quarz} in mg	F'_{Sm} in mg	F'_n in mg	F_{Sm} in mg	F_n in mg	$\chi \cdot 10^6$ beob.	Zusammensetzung SmBr ₃ in % SmBr ₃ in % Sm ₂ O ₃ in %	$\chi \cdot 10^6$ korr.	$\chi_m \cdot 10^6$	Magne- tonen (n. Weiss)
Sm ₂ O ₃	0,85 2,00	0,3915 0,3915	— —	2,691 2,691	-0,112 -0,397	+1,108 +3,542	-0,389 -1,336	+1,220 +3,936	-0,277 -0,939	+ 5,82 + 5,54	— —	+ 5,82 + 5,54	9900	7,6
SmBr ₃	0,85 2,00	0,3573 0,3573	0,2653 —	— 2,409	-0,103 -0,374	+0,325 +1,045	+3,406 -0,860	+0,428 +1,419	+3,509 -0,486	+ 4,16 + 3,78	— —	+ 4,16 + 3,78	15600	9,5
	0,85 2,00	0,4666 0,4666	— —	3,078 3,078	-0,181 -0,565	+0,789 +2,466	-0,487 -1,511	+0,970 +3,031	-0,306 -0,946	+ 4,02 + 4,06	— —	+ 4,02 + 4,06		
SmBr ₂	0,85	0,4648	0,2597	—	ca. -0,1	+3,005	+3,561	+3,10	+3,66	+21,7	3	+23,2	71000	20,2
	0,85	0,4346	0,2219	—	-0,096	+3,514	+4,050	+3,610	+4,146	+20,4	2	+22,6		

*) Auf 1 Atom Sm in der Molekel bezogen!

Die Wägungen erwiesen sich auf 0,002 bis 0,004 mg reproduzierbar. Gemessen wurde, soweit möglich, mit zwei verschiedenen Feldstärken; bei den stark magnetischen SmBr_2 -Präparaten konnte nur mit der geringsten zulässigen Stromstärke gearbeitet werden, da sonst die Röhrchen an einem Pol festklebten. Als Eichsubstanzen dienten metallisches Hg [χ^1] = $-2,58 \cdot 10^{-6}$] bzw. eine MnSO_4 -Lösung [χ^2] = $67,1 \cdot 10^{-6}$; d^2] = 1,458].

Die Messungsergebnisse zeigt Tabelle 7, in der außerdem die Molekularsuszeptibilitäten χ_m und die gemäß $n = 7,58 \sqrt{\chi_m \cdot 10^3}$ berechneten WEISS'schen Magnetoneinheiten aufgeführt sind. Die Übereinstimmung der χ -Werte ist für SmBr_3 gut, für SmBr_2 in Anbetracht der Fehlerquellen, die hier wegen der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und der ungleichmäßigen Korngröße größer waren, befriedigend.³⁾

Einer großen Reihe von Herren, die uns bei dieser Untersuchung unterstützt haben, möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen: Herrn Professor W. BILTZ, der uns die Mittel seines Instituts in großzügiger Weise zur Verfügung stellte, dem Freiherrn AUER VON WELSBACH für die Überlassung von Ausgangsmaterial, Herrn Professor E. WEDEKIND für die Erlaubnis, die magnetischen Meßeinrichtungen seines Instituts benutzen zu dürfen. Für wertvolle Anregungen sind wir ferner den Herren Professoren V. M. GOLDSCHMIDT, G. VON HEVESY, F. HUND und G. JANTSCH dankbar.

¹⁾ Nach HONDA, Ann. d. Phys. (4) 32 (1910), 1027.

²⁾ Diese Angaben verdanken wir Herrn Dr. W. ALBRECHT, zurzeit New York.

³⁾ Bei der angewendeten Methode ist wichtig, daß die Substanz so hoch in den Röhrchen steht, daß sie bis in den praktisch feldfreien Raum ragt; nach E. WEDEKIND, Z. angew. Chem. 41 (1928), 771, ist dazu eine Länge von mindestens 40 mm notwendig. Die Länge der Schicht in den SmBr_2 -Röhrchen betrug 48 bzw. 65 mm, bei den Oxyd- und Bromidröhrchen war sie noch größer, so daß Bedenken nach dieser Richtung nicht bestanden.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1928.

Über die Goldlegierung 750/2. Ihr Verhalten nach Kaltreckung und Glühung.

Von W. HEIKE und F. WESTERHOLT.

Mit 3 Figuren im Text.

Wir haben uns im vorigen Jahre mit Goldlegierungen beschäftigt. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Form von Kurven niedergelegt in den „Wandtafeln der Werkstoffschau“ (XI 2 und XI 3). Von diesen Kurven zeigt die 18karätige Legierung 750/2 (75% Au, 4% Ag, 21% Cu) ein ungewöhnliches Verhalten, welches sich gleichermaßen kundgab beim Prüfen der Festigkeit, Dehnung und Einschnürung. Jeder Punkt der Kurven war das Mittel aus zwei Werten. Es gebrach uns damals an Zeit, außerdem ließ sich dasselbe Material nicht sofort wieder beschaffen, um das Eigenartige der fraglichen Legierung zu überprüfen. Wir haben dies jetzt nachgeholt.

Die Drähte von 3 mm Durchmesser lagen mit einem Reckgrade von 33% vor. Sie stammten bei den vorjährigen Versuchen aus der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, bei den jetzigen aus dem Werke Halsbrücke der Staatl. Sächs. Hütten- und Blaufarbenwerke.¹⁾ In tieferen Temperaturen bis zu 300° wurden zur Festlegung eines Mittelwertes je zwei Drähte, in höheren Temperaturen, da wo die Legierung nach der früheren Untersuchung das merkwürdige Verhalten zeigte, je vier Drähte von 300 mm Länge gleichartig behandelt. Die Glühdauer war unterhalb 450° eine Stunde, bei 450° und 550° 45 Minuten und oberhalb 550° 30 Minuten. Nach dem Glühen kühlten die Drähte im Ofen ab. Die Dehnung wurde für eine Meßlänge von 200 mm bestimmt und in Prozenten berechnet. Da die Querschnittszusammenziehung beim Bruche als gutes Maß für die Verformbarkeit betrachtet wird, so sind die entsprechenden Kurven mit zur Darstellung gebracht worden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tabelle 1 und

¹⁾ Beiden Werken sei auch an dieser Stelle für die freundliche Förderung unserer Arbeit bestens gedankt.

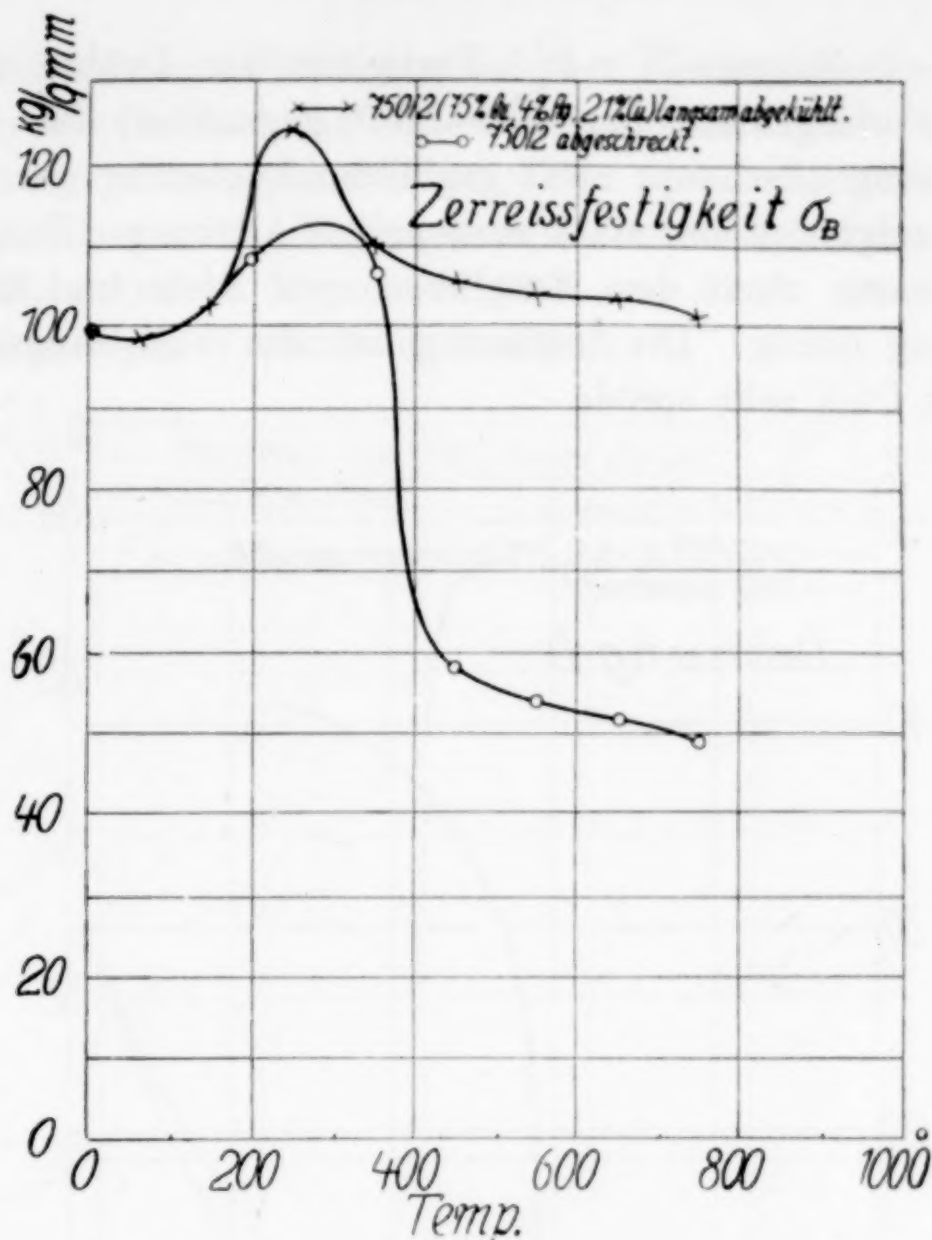


Fig. 1.

Tabelle 1.

750/2; V.-G. 33%, langsam abgekühlt.

Temp. in °C	Dehnung D %	Bruchfestigkeit σ_B kg/mm ²	Einschnürung C %
20	1,0	100,0	32,5
50	0,7	98,0	25,0
150	0,5	102,0	16,0
280	0,8	124,0	11,0
350	2,0	110,0	10,0
450	3,4	105,5	11,0
550	4,0	104,0	12,0
650	4,2	103,0	12,0
750	2,5	101,0	11,5

750/2; V.-G. 33%, abgeschreckt in Wasser.

20	1,0	100,0	32,5
50	0,7	98,0	26,5
150	0,5	102,0	17,5
280	0,8	112,0	13,0
350	2,0	107,0	13,5
450	27,5	58,0	56,0
550	35,5	54,0	59,0
650	39,0	52,0	59,5
750	41,0	49,0	57,5

den Fig. 1—3 dargestellt. Die Festigkeit der Drähte nimmt in dem Temperaturgebiete von 400—800° gegenüber der nach der Kaltverformung überhaupt nicht geglühten Legierung gar nicht ab. Außerdem zeigt sich eine stark ausgeprägte Alterung. Entsprechend ist die Dehnung nach dem Ausglühen sehr klein und ebenso die Einschnürung gering. Die Legierung ist also nach langsamer Abkühlung im Ofen sehr spröde.

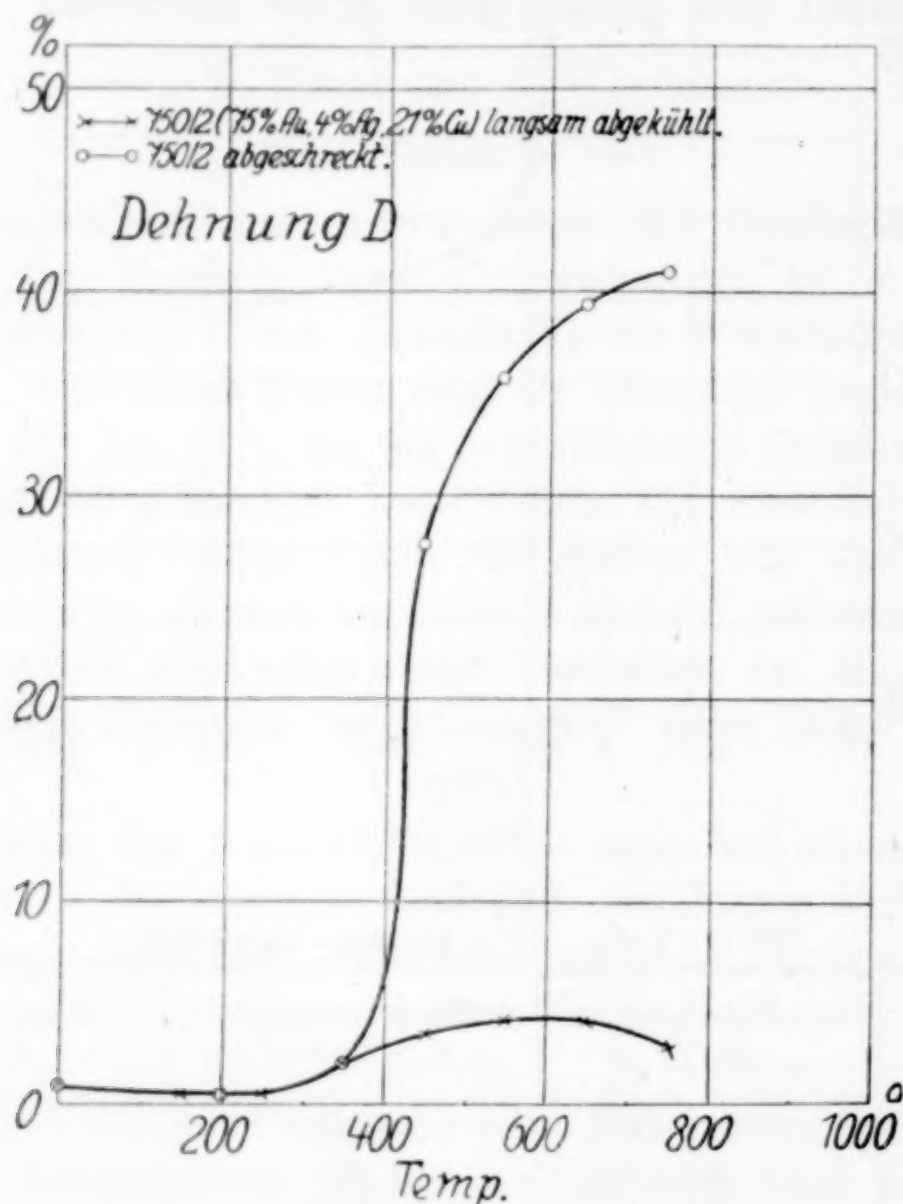


Fig. 2.

Auf diese große Sprödigkeit ist schon von STERNER-RAINER¹⁾ hingewiesen worden. Er machte darauf aufmerksam, daß Gold-Kupferlegierungen gewisser Zusammensetzung und Dreistofflegierungen Au—Ag—Cu, darunter auch die 18karätige 750/2 sich als höchst geschmeidig erwiesen, wenn sie sofort nach dem Guß im dunkelglühenden Zustande in kaltem Wasser abgeschreckt wurden, daß dagegen dieselben Legierungen nach dem langsamen Abkühlen vollkommen spröde waren. Das merkwürdige Verhalten der Legierung

¹⁾ L. STERNER-RAINER, Z. Metallkunde 17 (1925), 162.

in
der
ab.
end
die
Ab.

findet offenbar seine Erklärung in dem Vorhandensein von Verbindungen Au-Cu und AuCu_3 , die KURNAKOFF und Mitarbeiter¹⁾ durch thermische Analyse, Mikrostruktur und elektrische Leitfähigkeit nachwiesen. Die Bildungstemperaturen dieser Verbindungen aus dem Mischkristall liegen bei 367° und 371° . SEDSTRÖM²⁾ hat das Bestehen einer Verbindung bestätigt.

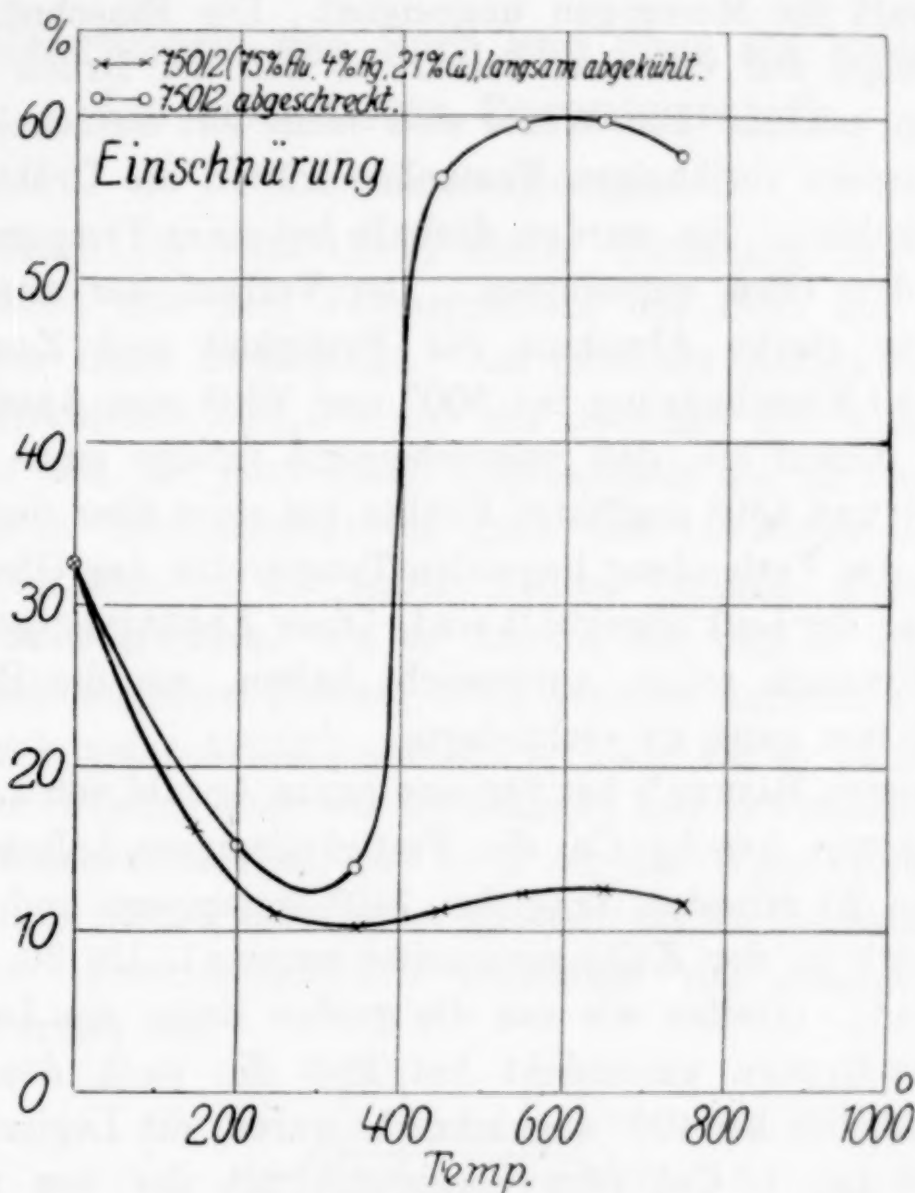


Fig. 3.

Wir bestimmten nun auch die Festigkeitseigenschaften der Legierung 750/2, nachdem die Drähte nach dem Glühen bei der betreffenden Temperatur in Wasser abgeschreckt wurden. Die entsprechenden Kurven sind zusammen mit denen der langsam abgekühlten Legierungen in den Fig. 1—3 dargestellt. Oberhalb 360° fällt die Festigkeit der abgeschreckten Legierungen von rund 100 kg/mm^2 auf 50 kg/mm^2 herab, während entsprechend die Dehnung von ungefähr 2% auf 40% ansteigt. Mit zunehmender Glüh-

¹⁾ N. S. KURNAKOFF, Journ. of the Institute of Metals 15 (1916), 305.

²⁾ E. SEDSTRÖM, Ann. d. Phys. 75 (1924), 549.

temperatur wächst die Dehnung zu einem Höchstwert bei etwa 750°, während die Festigkeit dauernd abnimmt. Auch die Einschnürung zeigt in ihren Werten diese starken Unterschiede zwischen den verschieden behandelten Drähten. Die bei 850° geglühten Legierungen haben nur eine sehr geringe Dehnung. Die Drähte dieser Gruppe wiesen innerhalb der Meßlänge mehrere Einschnürungen auf und waren deshalb für Messungen ungeeignet. Die Einschnürung beim Bruche erfolgte nur von zwei Seiten, so daß der Bruch eine elliptische Form erhielt. Die Werte sind nicht mit berücksichtigt.

Bei unseren vorjährigen Versuchen sollten die Drähte langsam im Ofen abkühlen. Sie wurden deshalb bei einer Temperatur unterhalb 200° dem Ofen entnommen. Der Verlauf der alten Kurven, in dem eine starke Abnahme der Festigkeit und Zunahme der Dehnung und Einschnürung bei 500° und 850° zum Ausdruck kam, deutet nun darauf hin, daß wahrscheinlich infolge eines Versehens die bei 550 und 850° geglühten Drähte bei einer über der Bildungstemperatur der Verbindung liegenden Temperatur den Ofen verlassen haben und an der Luft abgekühlt sind. Diese Abkühlungsgeschwindigkeit muß demnach schon ausgereicht haben, um die Bildung der Verbindung fast ganz zu verhindern.

L. STERNER-RAINER¹⁾ hat für eine ganze Anzahl von Legierungen aus dem System Au-Ag-Cu die Festigkeitseigenschaften ermittelt, nachdem sie 20 Minuten lang bei 740° getempert und dann verschieden stark in der Kälte verarbeitet waren (1, 15, 30, 60% Verformungsgrad). Greifen wir aus der großen Reihe von Legierungen, die STERNER-RAINER untersucht hat und die nach dem Tempern bei 740° sämtlich bei 400° abgeschreckt waren, die Legierung Nr. 17 (750 Au, 36 Ag, 14 Cu) zum Vergleiche mit der von uns untersuchten 750/2 heraus, so zeigt sich, daß unsere bei 740° geglühten und abgeschreckten Drähte an Festigkeit und Dehnung mit den seinigen vom Reckgrade 0 übereinstimmen. Aus unseren Ergebnissen folgt nun weiter, daß die Temperatur von 400° die Mindesttemperatur ist, bei der die Abschreckung erfolgen muß, daß aber zweckmäßigerweise eine etwas höhere Temperatur (etwa 500°) gewählt werden möchte.

¹⁾ L. STERNER-RAINER, Z. Metallkunde 18 (1926), 143.

Freiberg i. S., Metallographisches Institut der Bergakademie.

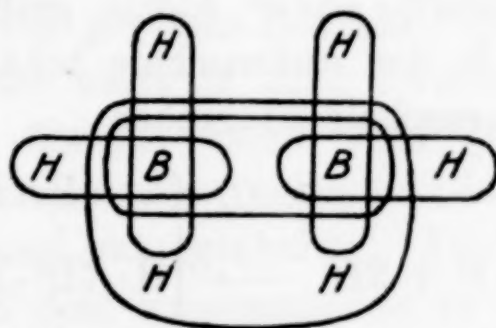
Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1928.

Zur Valenztheorie des Bors und über die Konstitution des einfachsten Borwasserstoffs.

VON ERICH MÜLLER.

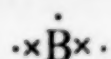
Im Band 173 Seite 199 ff. dieser Zeitschrift hat sich Herr EGON WIBERG mit dem Valenzproblem des Bors auf elektronentheoretischer Basis beschäftigt. Am Schlusse bemerkt er, daß die von ihm diskutierte B_2H_6 -Formel des Diborans der Wahrheit näher kommt als alle bis jetzt dafür aufgestellten, die zu einer Deutung der gesamten Erscheinungswelt ganz oder teilweise unfähig sind. Leider findet man in der Arbeit keinen Versuch, diese letzte Behauptung zu begründen. Da es möglich ist, daß er unter anderen eine von mir gegebene Formel nicht genauer daraufhin geprüft hat, wenn er auch meine Arbeit¹⁾ anführt, so halte ich es im Interesse der Sache für notwendig, diese mit der seinigen hier in Vergleich zu setzen.

1. WIBERG nimmt an, daß zwei von den Wasserstoffatomen des Diborans ihre beiden Elektronen mit den beiden Boratomen gemeinsam haben. Zwei Elektronen umkreisen vier Atome. Er stellt folgende Formel auf



in der jede Schleife die Bahn von zwei Elektronen bedeutet, so daß jedes Boratom seine acht Elektronen besitzt. So kann er die Zusammensetzung des Diborans und sein Verhalten gut deuten.

2. Ich ging von folgender Idee aus¹⁾: Das Boratom besitzt zwei Innen- und drei Außenelektronen die im folgenden, um verständlich zu sein, mit Kreuzchen und mit Punkten angedeutet seien:



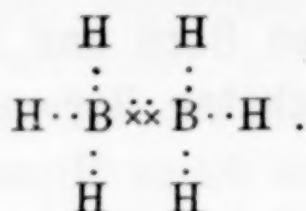
Wenn zwei Boratome zu einer Dublette zusammentreten, dann können ihnen wie bei der Wasserstoffmolekel zwei Innenelektronen

¹⁾ E. MÜLLER, Z. Elektrochem. 13 (1925), 382.

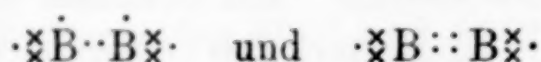
gemeinsam werden, wodurch die beiden anderen für die Außenschale verfügbar werden¹⁾:



dem Dibroan schrieb ich danach folgende Formel zu:



Daß eine Dublettierung, wie beim Kohlenstoff auch ohne Bindung durch Innenelektronen möglich ist, z. B.



bedarf als normales Verhalten keiner besonderen Erwähnung.

In der gegenseitigen Umwandlungsmöglichkeit

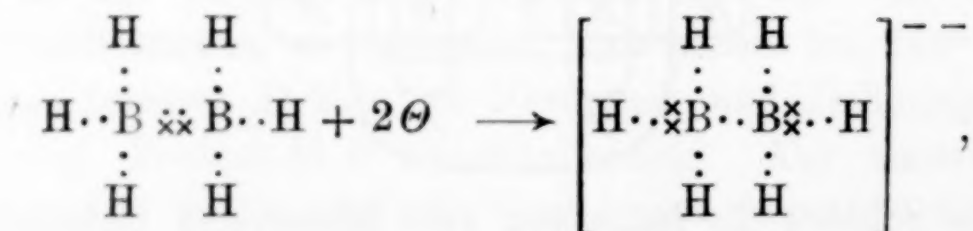


kommt die verschiedene Wertigkeit des Bors, die Vier- und Dreiwertigkeit ebenso zum Ausdruck wie in der zwischen dem Ferri- und Ferroeisenatom



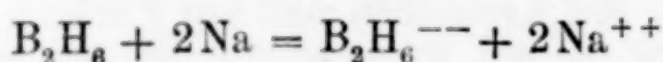
die Drei- und Zweiwertigkeit des Eisens.

Wie der Borwasserstoff B_2H_6 zwei Elektronen aufnehmen kann, ohne daß die Edelgasform seiner Atome gestört wird (jedes Atom hier acht Elektronen in der Außenschale behält), indem dafür zwei Elektronen in die Innenschale übergehen



so vermag ein Ferriion ein Elektron aufzunehmen und in das Ferroion überzugehen, ohne daß es die Stabilität verliert — in diesem Falle, weil die untere Schale elastisch ist. S. w. u.

So lassen sich folgende Reaktionen in Parallele setzen



und

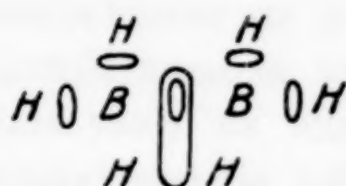


¹⁾ Die in der Verbindungslinie von zwei B stehenden Punkte oder Kreuzchen bedeuten Elektronen, die beiden Boratomen gemeinsam sind.

In keinem der von WIBERG angeführten Fälle kann ich einen Unterschied in der Leistungsfähigkeit unserer beiden Formeln finden — allerdings nur solange es sich um die Aufstellung einer Formel für Diboran und um die Deutung seines Verhaltens handelt.

3. Es gibt aber noch andere „abnorme“ Borverbindungen. Eine Annahme, die man hinsichtlich der Elektronenbindung beim Diboran macht, muß auch die Zusammensetzung jener zu erklären vermögen. Ich habe meine Hypothese an allen mir seinerzeit von Herrn STOCK angegebenen Borverbindungen geprüft und brauchbar befunden. WIBERG hat dies mit seiner Hypothese nicht getan und ich habe mich vergeblich bemüht, sie mit anderen Tatsachen der Borchemie in Einklang zu bringen, außer wenn ich seine Annahme dahin erweitere, daß zwei Elektronen zwei Wasserstoffatome und noch mehr als zwei Boratome gleichzeitig umkreisen können.

4. An sich scheint mir aber schon die Annahme, daß zwei Elektronen vier Atome umkreisen und dadurch binden unwahrscheinlich. Eher würde ich eine solche Bindung für denkbar halten, wenn die Elektronen um die Verbindungsachse der Atome kreisen, wie es die folgende Formel für Diboran darstellt:



Aber abgesehen von gewissen Bedenken gegen diese Auffassung komme ich auch damit nicht zu einer Deutung anderer abnormer Borverbindungen. In übrigen findet diese Vierfachbindung, soviel ich weiß, nirgend anderswo eine Analogie. Dies wird man vielleicht auch meiner Auffassung entgegenhalten. Doch glaube ich durch folgende Überlegungen dem entgegenzutreten zu können.

Wir wissen, daß bei den Elementen mit höherer Atomnummer die stabile Form der Außenschale eine gewisse Elastizität aufweist. Die M-Schale¹⁾ hat z. B. beim Mangan 13, beim Eisen 14 Elektronen, ein Zeichen, daß diese Schale mit 13 oder 14 Elektronen stabil sein kann. Infolgedessen kann das Eisen außer den beiden Elektronen der N-Schale unter Bildung von Ferroion auch im Bedarfsfalle ein weiteres Elektron aus der M-Schale unter Bildung von Ferriion abgeben, ohne daß die äußere verbleibende Schale instabil wird.

¹⁾ Vgl. z. B. ROBERT MÜLLER, Der Aufbau der chemischen Verbindungen. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, S. 11.

Werden beim Bor unter dem Zwang der Reaktionsverhältnisse zur Auffüllung seiner L-Schale mehr als die drei in ihr enthaltenen Elektronen von anderen Elementen zur homöopolaren Bindung verlangt, so können diese von einem Atom aus der unelastischen K-Schale nicht geliefert werden, wohl aber von zwei Atomen deren zwei — nicht mehr und nicht weniger —, wenn sie sich in die restierenden zwei teilen; sollen drei abgegeben werden, so gehören dazu drei Atome u. s. f. Die Aggregierung der Boratome ist daher notwendige Bedingung, wenn sie, wie im Diboran vierwertig auftreten sollen, während sie bei WIBERG eine Forderung lediglich der Koordinationszahl 4 ist.

Das Verhalten des Bors entspricht durchaus dem eines mehrwertigen Elementes und es erscheint mir naheliegend, für alle Fälle wechselnder Wertigkeit dieselben Ursachen anzunehmen. Daß nicht nur die in der äußersten Schale befindlichen Elektronen das chemische Verhalten eines Elementes bedingen, sondern auch solche der darunter folgenden, ist bei den Elementen mit hoher Atomnummer so gut wie sicher. Daß unter den Elementen mit niedriger Atomnummer sich scheinbar nur das Bor ähnlich verhält, liegt an seiner besonderen Stellung im periodischen System. Ich habe versucht zu zeigen, daß den anderen Elementen andere Wege offenstehen, um im Bedarfsfalle zu einer stabilen Außenschale zu gelangen. Der von dem Bor eingeschlagene besondere Weg ist nur unter dem Zwang der Verhältnisse erfolgt, weshalb die auf diesem zustande gekommenen Verbindungen instabil sind und eine gebotene Gelegenheit benutzen, um sich von dem Zwang zu befreien.

5. Die WIBERG'sche Diboranformel hat im Vergleich mit der meinigen den Nachteil der Asymmetrie. Daß den sechs an sich gleichberechtigten Wasserstoffatomen eine so verschiedene Funktion zukommen sollte, dünkt mich unwahrscheinlich.

Solange Herr WIBERG nicht zeigt, daß seine Annahme geeignet ist, auch auf andere Borverbindungen anwendbar zu sein und dartut, warum er andere Formeln ablehnt, ist man eher geneigt seine eingangs zitierte Behauptung umzukehren, daß nämlich nicht andere, sondern seine eigene Formel unfähig ist zur Deutung der gesamten Erscheinungswelt der Borchemie.

Dresden, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Sächsischen Technischen Hochschule, Juli 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1928.

Über die Peroxyde des Titans, Zirkons, Hafniums und Thoriums.

Von ROBERT SCHWARZ und HERMANN GIESE.

Die Elemente der Titangruppe haben im Gegensatz zu der entsprechenden Hauptgruppe des Periodischen Systems die Fähigkeit, bei der Umsetzung mit Hydroperoxyd sowohl in alkalischem wie in saurem Medium charakteristische, präparativ teilweise leicht zugängliche Verbindungen einzugehen. Sie besitzen damit eine Eigenschaft, die vielleicht als eines der besten Charaktermerkmale dieser Gruppe bezeichnet werden kann.

Die Peroxydhydrate, deren Salze und zum Teil auch die komplexen Peroxoverbindungen sind in früheren Jahren häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Durchsicht der Literatur zeigt jedoch, daß einmal zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Forscher oft erhebliche Abweichungen bestehen, das andere Mal fällt auf, daß für manche Verbindungen bedenkenenerregende Formeln angegeben werden.

Im Hinblick auf diese Tatsache, ganz besonders aber auch wegen des Umstandes, daß die Titangruppe durch die Entdeckung v. HEVESY's und COSTER's um das Element Hafnium bereichert worden ist, erschien es reizvoll, die gesamte Elementgruppe mit Einbegriff des neuen Elements¹⁾ einer erneuten Bearbeitung betreffs der Peroxyde und sonstiger Peroxydsauerstoff enthaltender Verbindungen zu unterziehen.

I. Die Peroxydhydrate.

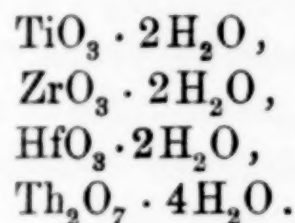
In dieser Klasse sind bisher bekannt: das von WELLER(1) entdeckte, aber erst von CLASSEN(2) als $\text{TiO}_3 \cdot n \cdot \text{H}_2\text{O}$ formulierte Titanperoxyd, dem M. BILLY(3) in neuerer Zeit die Formel Ti_2O_5 zugewiesen hat, wogegen R. SCHWARZ und W. SEXAUER(4) die alte Formel bestätigten und betreffs des Wassergehalts auf $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Das bei unseren Versuchen verwendete Hafnium verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn Prof. v. HEVESY-Freiburg.

präzisierten; das Zirkonperoxyd $\text{ZrO}_3 \cdot aq$ [CLÈVE (5)], von BAILEY (6) als Trihydrat, von PISSARJEWSKI (7) als Dihydrat beschrieben; das Thorperoxyd $\text{Th}_2\text{O}_7 \cdot aq$ [LECOQ DE BOISBAUDRAN (8)], das PISSARJEWSKI (9) als ein Gemisch von $\text{ThO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ThO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auf faßte.

Das Hafniumperoxydhydrat wurde bisher nicht isoliert untersucht. Seine Existenz ist jedoch durch v. HEVESY (10) nachgewiesen worden. Es zeigte sich stabiler als die Zirkonverbindung und gab somit die Möglichkeit einer fraktionierten Trennung der beiden Elemente.

Unsere Untersuchungen ergaben für die Peroxyhydrate folgende Formeln:



a) Titanperoxydhydrat.

Im Anschluß an die kürzliche Veröffentlichung von R. SCHWARZ und W. SEXAUER (4) hat M. BILLY (11) sich erneut mit diesem Peroxyd beschäftigt und gefunden, daß die Zusammensetzung zwischen $\text{TiO}_2\text{O}_{5,00}$ und $\text{Ti}_2\text{O}_{5,27}$ schwanke, daß das Verhältnis $\text{Ti}:\text{O}$ jedoch niemals bis auf 1:3 steige und somit die Formel TiO_3 nicht zu Recht bestünde.

Obwohl unserer Meinung nach an der Zusammensetzung des Titanperoxyds als $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach der genannten Untersuchung nicht mehr zu zweifeln war, haben wir die umstrittene Verbindung erneut auf das gründlichste studiert, wiederum jedoch mit dem Ergebnis, die Resultate von M. BILLY nicht bestätigen zu können.

Es wurden für die Darstellung zwei Methoden angewendet, die ältere von CLASSEN (2), nach der eine Lösung von TiOSO_4 in wäßrigem Alkohol mit einem Überschuß von H_2O_2 und NH_3 versetzt wird; die neuere von BILLY (3), bei der das Titanperoxyd durch Hydrolyse des Kaliumperoxotitanylsulfats gebildet wird.

Bei beiden Methoden entstehen stark wasserhaltige flockige Fällungen, die sowohl im Rohzustand, d. h. nach dem Auswaschen mit Eiswasser, wie auch nach erfolgter Acetontrocknung das Verhältnis $\text{TiO}_2:\text{O}_A = 1:1$ ergeben.

Zur Ermittlung des gebundenen Hydratwassers wandten wir das schon von SCHWARZ und SEXAUER beschriebene Verfahren der

Acetontrocknung an (12), indem der Niederschlag 6 mal je 30 Minuten bei 0° mit trockenem Aceton, dann mit leichtsiedendem Petroläther geschüttelt wurde. Darauf wurde die Substanz auf eine eisgekühlte Glasnutsche filtriert, mit eiskaltem Äther gewaschen und bei 0° im Exsiccator durch Absaugen bis zum Hochvakuum von den organischen Flüssigkeiten befreit.

Das reine Titanperoxydhydrat stellt ein staubtrockenes, schwach hygroskopisches, citronengelbes Pulver dar. In der Kälte hält es sich einige Zeit ohne merkliche Zersetzung, bei Zimmertemperatur jedoch verliert es seinen aktiven Sauerstoff mehr und mehr, wobei Entfärbung eintritt. Bei schneller Erhitzung verpufft es heftig unter Feuererscheinung, entwickelt in Wasser nach und nach Sauerstoff, löst sich aber in verdünnter Schwefelsäure ohne Zersetzung leicht und unter Farbvertiefung nach Orange.

Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Eine Einwage A wurde zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs (O_A) in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit n/10-Permanganatlösung titriert, wobei die gelbrote Farbe verschwindet. Die Entfärbung des Permanganats geht etwas langsamer, als bei Titration freien Hydroperoxyds vor sich. — Eine andere Einwage B wird in einen Platintiegel gebracht und, um eine Verpuffung zu vermeiden, zunächst sehr vorsichtig und innerhalb 2 Stunden langsam auf 250° erhitzt, schließlich stark geglüht. Durch Wägung des Rückstandes ergibt sich der Gehalt an TiO_2 , während vom Glühverlust der durch Titration erhaltene O_A -Wert abgezogen wird, um den Wassergehalt zu erhalten (Tabelle 1).

Tabelle 1.

Einwage in g	cm ³ KMnO ₄	TiO ₂	H ₂ O + O _A	TiO ₂ in %	Glüh- verl. in %	O _A in %	H ₂ O in %	TiO ₂ :O _A :H ₂ O
I { A: 0,1000 B: 0,1000	16,0 —	— 0,0608	— 9,0392	— 60,8	— 39,2	11,6 —	27,6	1,00 : 0,95 : 2,02
II { A: 0,1150 B: 0,2167	17,4 —	— 0,1322	— 0,0845	— 61,0	— 39,0	12,1 —	26,9	1,00 : 0,99 : 1,96

Berechnet für $TiO_3 \cdot 2H_2O$: | 60,63 | | 12,1 | 27,25 |

Substanz I dargestellt nach M. BILLY,

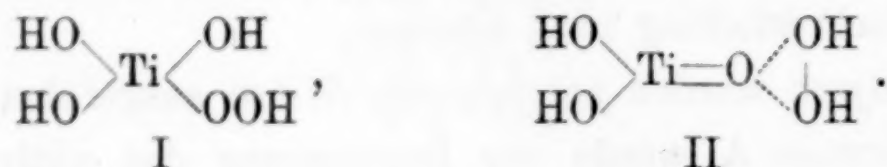
„ II „ „ CLASSEN.

Da für die präparative Entwässerung gelartiger Produkte sich in den Händen von W. BILTZ (13) das flüssige Ammoniak als ein vortreffliches Trocknungsmittel bewährt hat und es uns wichtig er-

schien, unsere mit organischen Waschflüssigkeiten erhaltenen Resultate zu stützen, wurde das BILTZ'sche Ammoniakextraktionsverfahren hier, wie auch bei den folgenden Peroxyhydraten angewendet.

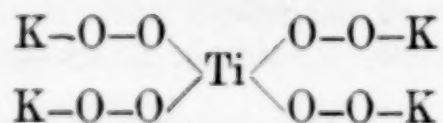
Speziell beim Titan versagte dies Verfahren jedoch, weil mit Beendigung der Extraktion beim Absaugen des noch anhaftenden Ammoniaks bei 0° Zersetzung des Peroxyds unter Entfärbung statt hat, indem der locker gebundene Peroxydsauerstoff das adsorbierte Ammoniak oxydieren dürfte.

Was nun die Konstitutionsformel für das Titanperoxyhydrat $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ anbetrifft, so bestehen zwei Möglichkeiten, nämlich einmal die Verbindung als Peroxyorthotitansäure (I) oder aber als Derivat der Metatitansäure (II) aufzufassen:



Zunächst erscheint die Formel I wegen der starken Häufung der Hydroxylgruppen weniger wahrscheinlich. R. SCHWARZ und W. SEXAUER lehnten sie deshalb ab und gaben der Formel II den Vorzug. Als Stütze für die zweite Formel, bei der das Hydroperoxyd mit Nebenvalenzen an die Metatitansäure gebunden ist, sahen sie im Einklang mit der Farbtheorie von W. BILTZ(14) die Farbvertiefung an.

Formel I würde nur dann berechtigt erscheinen, wenn das Titan imstande wäre, ein einigermaßen stabiles Hydrat $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d. h. eine Orthotitansäure zu bilden. In dieser Richtung liegende Versuche, welche später in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden sollen, zeigten nun in der Tat, daß bei der Hydrolyse von TiCl_4 das Dihydrat entsteht, anscheinend also hier, im Gegensatz zu den Elementen der vierten Hauptgruppe (insbesondere zu Kohlenstoff und Silicium), die Vierzahl der Hydroxylgruppen verwirklicht werden kann. Dieser Umstand und ferner die Tatsache, daß das unten beschriebene Kaliumpertitanat von der Zusammensetzung K_4TiO_8 nur als ein Abkömmling der Orthotitansäure, nämlich als



zu deuten ist, scheint uns auch für das Hydrat $\text{TiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Formel I zu beweisen.

Wir fassen das Titanperoxydhydrat also als Peroxy-orthotitansäure auf.

b) Zirkonperoxydhydrat.

Bei der Darstellung des Zirkonperoxyds hielten wir uns an die bisher bekannten Methoden (5, 6, 7). Die durch Aufschluß von Zirkonperoxyhydrat mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen in bezug auf ZrO_2 5—10%igen Lösungen wurden mit einem Überschuß von 30%igem Hydroperoxyd versetzt, auf -20° abgekühlt und unterhalb 0° mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist so schleimig, daß er auf dem Filter nicht gewaschen werden kann. Daher saugt man die Lösung mit Hilfe einer Filterkerze aus dem gekühlten Gefäß heraus und gießt Eiswasser nach, bis im Filtrat die SO_4 -Reaktion aufhört, oder man bedient sich einer porösen eisgekühlten Tonfilternutsche.

Die Analyse des noch feuchten Produkts ergibt für das Verhältnis $\text{ZrO}_2 : \text{O}_A = 1 : 1$. Damit bestätigen wir das Ergebnis der älteren Autoren wie CLÈVE, BAILEY und PISSARJEWSKI, die sämtlich für das Peroxyd die Formel $\text{ZrO}_3 \cdot aq$ aufstellten. Abgesehen von den oben genannten experimentellen Befunden, spricht schon die Analogie dafür, daß auch der entsprechenden Titanverbindung im Gegensatz zu der Annahme von M. BILLY die Formel TiO_3 zukommt.

Die Entfernung des reichlich adsorbierten Wassers aus dem Zirkonperoxydhydrat wurde auch hier durch Waschen mit Aceton und Petroläther bei 0° versucht. Es zeigte sich jedoch die unerwünschte Begleiterscheinung, daß Reste dieser Flüssigkeiten sehr stark von dem getrockneten Gel zurückgehalten wurden und selbst nach 10 stündigem Verweilen der Substanz im Hochvakuum nicht zu entfernen waren. Vielmehr blieben 5—10% organische Substanz in dem Körper zurück und entstellten so den durch Glühverlust bestimmten Wassergehalt.

Auch die Verdrängung des adsorbierten Wassers durch Waschen mit Methylalkohol führte der gleichen Ursachen wegen nicht zum Ziele, und wenn auch das Verhältnis $\text{ZrO}_2 : \text{O}_A$ in den so behandelten Substanzen stets wie 1:1 war, so schwankte das von $\text{ZrO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ zwischen 1:2,7 und 1:4,0.

Dagegen ergab hier die Extraktion mit flüssigem Ammoniak befriedigende Resultate. Der nasse ausgewaschene Niederschlag wurde in der von W. BILTZ angegebenen sehr zweckmäßigen Apparatur(13) mit flüssigem Ammoniak bis zur Entfernung der

letzten Anteile freien Wassers behandelt, d. h. bis das filtrierte Ammoniak bei der Temperatur der Kohlensäure-Äthermischung fest wird. Darauf wurde die trockene Substanz bis zur möglichsten Entfernung des noch anhaftenden Ammoniaks in ein Vakuumgefäß gebracht und 30 Minuten im Hochvakuum belassen (bei 0°).

Die Analysen wurden in folgender Weise ausgeführt: Der aktive Sauerstoff wurde durch Lösen der Einwage A in verdünnter Schwefelsäure und Titration mit Permanganat bestimmt. Da das noch anhaftende, nicht völlig zu entfernende Ammoniak (vgl. unten!) bestimmt werden muß, wird eine andere Einwage B in einem Schiffchen unter Überleiten trockener Luft in einem Rohr vorsichtig erhitzt, die entweichenden Gase zur Absorption des Ammoniaks durch vorgelegte n/10-Schwefelsäure geleitet und später durch Rücktitrieren mit Lauge die Ammoniakmenge gemessen. Durch Rückwägung des Schiffchens ergeben sich Glührückstand (ZrO_2) und Glühverlust ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_A + \text{NH}_3$). Von letzterem zieht man die durch Titration erhaltenen Werte für O_A und NH_3 ab, um den Wassergehalt zu erhalten (Tabelle 2):

Tabelle 2.

Einwage in g	cm^3 KMnO_4	cm^3 H_2SO_4	ZrO_2	Glüh- verl.	Glühverl. in %	NH_3 in %	O_A in %	H_2O in %	ZrO_2 in %	$\text{ZrO}_2 : \text{O}_A : \text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3$
A : 0,2117	24,55	—	—	—	—	—	9,3	—	—	{ 1,00 : 1,05 : 2,00 : 0,32
B : 0,3000	—	5,3	0,2035	0,0965	32,1	3,0	—	19,8	67,8	
A : 0,1987	23,10	—	—	—	—	—	9,3	—	—	{ 1,00 : 1,05 : 1,95 : 0,33
B : 0,4000	—	7,1	0,2730	0,1270	31,8	3,1	—	19,4	68,2	

Bei der Acetontrocknung dagegen wurde nach der beim Titanperoxyd beschriebenen Analysenmethode u. a. folgende Werte erhalten:

% ZrO_2	% O_A	% H_2O
65,5	7,7	26,9
70,3	9,2	20,5 (berechnet für $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

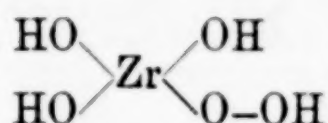
Wie erwähnt, ist hier der H_2O -Wert durch die Adsorption der Waschflüssigkeiten entstellt. Ihre Anwesenheit war bei der Glühverlustbestimmung durch Schwarzfärbung der Substanz und Entwicklung brenzlich riechender Dämpfe zu erkennen. Durch eine regelrechte Elementaranalyse wurde nun die Menge der organischen Verunreinigung bestimmt und auf den H_2O -Wert verrechnet.

1. 0,3257 g Einwage geben 0,0609 g $\text{CO}_2 = 5,1\%$ C
 2. 0,2843 g „ „ 0,0532 g $\text{CO}_2 = 5,1\%$ C
- C-Gehalt des Petroläthers: 84%
 H-Gehalt „ „ : 16%
 $\text{C} : \text{H} = 84 : 16 = 5,1 : 1,0$

Es ergibt sich also ein Gehalt an C von $5,1\%$
 und an H „ $1,0\%$
 zusammen $6,1\%$

so daß also der obige H_2O -Wert auf $26,9 - 6,1 = 20,8$ sinkt und dann mit den oben erwähnten Werten, d. h. auf die Formel $\text{ZrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ übereinstimmt.

In Analogie mit dem Titan wird man diesem Peroxydhydrat die Formel



zuerteilen.

Das Zirkonperoxydhydrat ist weiß mit einem Stich ins Grün-gelbe; es verpufft beim Erhitzen weniger heftig, als die entsprechende Titanverbindung und ist bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar. Erst bei Erhitzung auf etwa 40° tritt allmählich Zersetzung unter Sauerstoffabspaltung ein.

Das mit flüssigem Ammoniak extrahierte Zirkonperoxydhydrat enthielt, wie angegeben, nach $\frac{1}{2}$ stündigem Absaugen im Hochvakuum noch Ammoniak, dessen Menge zufällig sein konnte, in unserem Falle sich allerdings immer auf etwa $\frac{1}{3}$ Mol pro 1 Mol ZrO_3 belief. Auch bei längerem Absaugen bei 0° wurde der Ammoniakgehalt nicht geringer. Die Substanz entsprach also bei 0° einem Ammin der Zusammensetzung $3\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$. Eine Entscheidung darüber, ob es sich um ein echtes oder ein vor-getäushtes stöchiometrisches Verhältnis handelt, ob also ein Ammin vorliegt oder nicht, konnte aus dem Grunde nicht getroffen werden, weil bei einem Abbau bei Raumtemperatur und darüber im Hochvakuum auch der Peroxydsauerstoff in Mitleidenschaft gezogen worden wäre.

c) Hafniumperoxydhydrat.

Die Darstellung des Hafniumperoxyds erfolgte durch Fällung mit Hydroperoxyd und Ammoniak aus Hafniumsulfatlösungen, völlig analog der des Zirkonperoxyds.

Die Entwässerung des ebenfalls stark schleimigen Niederschlags wird auch hier am besten durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak

erreicht, da beim Acetonverfahren dieselben unangenehmen Erscheinungen auftreten.

Da nur wenig Hafnium zur Verfügung stand, wurden die Analysen zum Teil mikroanalytisch durchgeführt. — Es ergaben sich die in der Tabelle 3 zusammengestellten Werte:

Tabelle 3.

Einwage in mg	cm ³ KMnO ₄ n/100	cm ³ H ₂ SO ₄ n/100	HfO ₂ in mg	Glüh- verl. in mg	Glüh- verl. in %	NH ₃ in %	O _A in %	H ₂ O in %	HfO ₂ in %	HfO ₂ : O _A : H ₂ O : NH ₃
A : 13,02	9,73	—	—	—	—	—	5,97	—	—	{ 1,00 : 1,02 : 2,12 : 0,55
B : 12,62	—	2,50	9,685	2,930	23,2	3,36	—	13,9	76,6	
A : 16,4	11,92	—	—	—	—	—	5,8	—	—	{ 1,00 : 0,99 : 2,15 : 0,45
B : 45,6	—	7,52	35,2	10,4	22,8	2,8	—	14,2	77,2	

Das Hafniumperoxydhydrat von der Formel $\text{HfO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ stellt ein weißes Pulver dar, das bei Raumtemperatur beständig ist und sich bei höherer Temperatur als das $\text{ZrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zersetzt. Es löst sich in Gegensatz zu letzterem nicht bzw. kaum wahrnehmbar in einer eiskalten alkalischen H_2O_2 -Lösung. So, wie von v. HEVESY (10) eine auf der größeren Beständigkeit des HfO_3 beim Erhitzen basierende Trennung durch Fällen der beiden Elemente mit H_2O_2 aus alkalischer Lösung bei 50° gegründet wurde, läßt sich möglicherweise auch mit Hilfe des verschiedenen Verhaltens der Peroxydhydrate gegen eiskalte alkalische H_2O_2 -Lösung eine Trennungsmethode ausarbeiten. Dahingehende Versuche sollen noch ausgeführt werden.

d) Thoriumperoxydhydrat.

Das Thoriumperoxyd ist von den älteren Autoren CLÈVE, LECOQ DE BOISBAUDRAN (8), WYROUBOFF und VERNEUIL (15), PISSARJEWSKI (7) und CALZOLARI (16) als $\text{Th}_2\text{O}_7 \cdot \text{aq}$ beschrieben worden.

Die Darstellung kann direkt aus der neutralen Sulfat- oder Nitratlösung durch Fällen mit Hydroperoxyd allein oder auch mit Zusatz von Ammoniak vorgenommen werden. Wir stellten das Peroxyd gemäß den Vorschriften der genannten Autoren dar und bestätigten deren Angaben betreffs der Zusammensetzung des Fällungsproduktes: der Niederschlag ergibt in beiden Fällen nach dem Auswaschen mit Eiswasser das gleiche Verhältnis von ThO_2 : $\text{O}_A = 1 : 1,5$.

Die Entfernung des anhaftenden Wassers mit Aceton führt auch hier nicht zum gewünschten Erfolg. Bei Anwendung des Ammoniakextraktionsverfahrens erhält man ein reines Peroxydhydrat von weißer Farbe. Die geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure bewirkt, daß die Titration des aktiven Sauerstoffs mit Permanganat bei 0,2 g Einwage etwa 1 Stunde in Anspruch nimmt. Über Phosphorperoxyd im Hochvakuum bleibt es bei 0° und auch bei Raumtemperatur unverändert. Der aktive Sauerstoff entweicht erst bei Temperaturen um 120°.

Die Analysen, in gleicher Weise wie beim Zirkonperoxyd ausgeführt, ergaben die folgenden Werte (Tabelle 4):

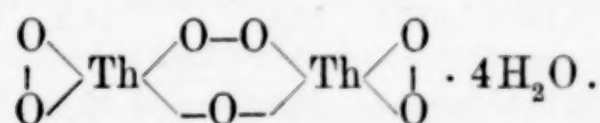
Tabelle 4.

Einwage in g	cm^3 KMnO_4 n/10	cm^3 H_2SO_4 n/10	ThO_2	Glüh- verl.	Glühverl. in %	NH_3 in %	O_A in %	H_2O in %	ThO_2 in %	$\text{ThO}_2 : \text{O}_A :$ $\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_3$
I { A : 0,1000 B : 0,1060	8,80 —	— 1,04	— 0,0851	— 0,0209	— 19,7	— 1,67	7,14 —	— 10,9	— 80,3	{ 1,00 : 1,47 : 2,00 : 0,33
II { A : 0,1000 B : 0,1065	9,00 —	— —	— 0,0875	— 0,0190	— 17,9	— —	7,20 —	— 10,7	— 82,1	{ 1,00 : 1,45 : 1,92 : 0,0

Berechnet für $\text{ThO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 7,4 | 11,1 | 81,5 |

Substanz I gefällt aus neutraler Nitratlösung,
„ II „ „ saurer Sulfatlösung.

Die vollständige Zusammensetzung des Thoriumperoxydhydrats entspricht somit der Formel $\text{ThO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Die Konstitution wird am besten durch das folgende Formelbild wiedergegeben:



Über die Bindungsart des Wassers lassen sich hier allerdings keine begründeten Vorstellungen machen, da, wenn man die Sauerstoffbrücken durch Anlagerung von H_2O zu $-\text{O}-\text{OH}$ bzw. $-\text{OH}$ umformt, nur 3 Mole H_2O unterzubringen sind.

e) Ceriumperoxyd.

Bekanntlich steht das Element Cerium als Ce^{+++} den Elementen der Titangruppe nahe, zeigt insbesondere weitgehende Ähnlichkeit mit dem Thorium. Der Wert des Molvolumens von CeO_2 weist ihm einen Platz zwischen ZrO_2 und ThO_2 an (17).

Es lag aus diesem Grunde auf der Hand, daß wir unsere vergleichenden Untersuchungen auf das vierwertige Cerium ausdehnten, zumal dieses Element nach der Feststellung von CLEVE(5) die Eigenschaft hat, ebenfalls ein Peroxyd von der Formel CeO_3 zu bilden.

Die Darstellung wurde derjenigen der bisher besprochenen Peroxyde entsprechend vorgenommen. Zu gut gekühlter Ceronitratlösung wurde Hydroperoxyd und Ammoniak gegeben, worauf ein dunkel-rotbrauner grobflockiger Niederschlag entstand, der unter sorgfältigster Kühlung ausgewaschen und dann bei 0° mit Aceton und Petroläther entwässert wurde. Dank seiner gröberen und weniger schleimigen Beschaffenheit, setzt er sich gut in den Extraktionsflüssigkeiten ab und hält diese nach dem Evakuieren nicht mehr zurück. Das entwässerte Peroxyd hat die Zusammensetzung $\text{CeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es stimmt also auch betreffs des Hydratwassers mit den Elementen der Titangruppe überein.

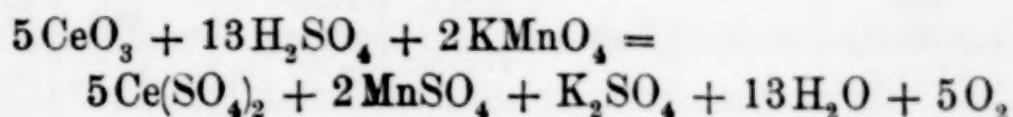
Die chemischen Eigenschaften angehend, ist es das unbeständigste der Peroxyde. Es zersetzt sich schon nach wenigen Tagen bei 0° unter Entfärbung völlig und entwickelt in Wasser von Raumtemperatur Sauerstoff. Seine intensive Farbe, seine geringe Beständigkeit, schließlich auch seine morphologische Beschaffenheit stellen es an die Spitze der homologen Reihe, also vor das Titan.

Tabelle 5.

Einwage in g	cm ³ O ₂	O ₂ in g	CeO ₂ in g	Glüh- verl.	Glüh- verl. in %	O _A in %	H ₂ O in %	CeO ₂ in %	CeO ₂ : O _A : H ₂ O
A : 0,2000	—	—	0,1524	0,0476	23,8	—	16,8	76,2	1,00 : 1,04 : 3,13
B : 0,2576	28,80	0,0362	—	—	—	7,02	—	—	
A : 0,2014	—	—	0,1540	0,0474	23,5	—	16,4	76,5	1,00 : 1,00 : 2,04
B : 0,2727	30,82	0,0386	—	—	—	7,08	—	—	
Berechnet für $\text{CeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:						7,13	16,0	76,8	

Die Analysen wurden in bezug auf die Wasserbestimmung wie beim Titanperoxyd ausgeführt (Einwage A). Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs mußte jedoch volumetrisch vorgenommen werden, weil beim Auflösen des Cerperoxyds in verdünnter Schwefelsäure zur Titration mit Permanganat durch die Wechselwirkung der entstehenden Lösungen von Cerisulfat und Hydroperoxyd Sauerstoff entwickelt wird. In die Zersetzungsbirne eines LUNGE'schen Azotometers brachte man daher einerseits die Einwage (B) Cerperoxyd,

andererseits schwefelsaure Permanganatlösung. Beim Umsetzen wird nach:



auf je 1 Mol CeO_3 1 Mol O_2 entwickelt, so daß die Hälfte des Sauerstoffs aus dem Cerperoxyd stammt. Tabelle 5 gibt die erhaltenen Werte an.

II. Ein Peroxosulfat des Zirkons.

Nach den Angaben von BAILEY (6), sowie von GEISOW und HORKHEIMER (11) fällt Zirkonperoxyd nicht allein aus ammoniakalischer, sondern auch aus schwefelsaurer Lösung bei Zusatz von Hydroperoxyd aus.

Versetzt man die beim Aufschluß von Zirkonoxydhydrat erhaltene stark saure Zirkonsulfatlösung mit einem Überschuß von Hydroperoxyd, so fällt bei 0° in der Tat nach etwa 12 Stunden beginnend, langsam ein feiner weißer Niederschlag aus, der sich alsbald an die Gefäßwandungen in festen Krusten ansetzt und nach 5–6 Tagen eine quantitative Fällung des gesamten Zirkons darstellt. Der Niederschlag hat in den jeweils nach 24 Stunden abfiltrierten und bis zum Verschwinden der SO_4 -Reaktion (im Filtrat) mit Eiswasser gewaschenen Fraktionen die gleiche Zusammensetzung. Er wird mit Alkohol und Äther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

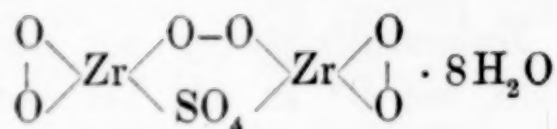
Die Substanz ist in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich, leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure und beim Kochen in verdünnter Salzsäure unter Chlorentwicklung. Beim Suspendieren in verdünnter Schwefelsäure geht sie anscheinend durch Hydrolyse unter Bildung von Hydroperoxyd zu einem geringen Teil in Lösung, wodurch die Titration des aktiven Sauerstoffs mit Permanganat ermöglicht wird. Immerhin nahm diese Bestimmung bei Einwage von 0,1 g 2–3 Stunden in Anspruch (A).

Löste man unter Erhitzen in verdünnter Salzsäure, so gab die Lösung SO_4 -Reaktion. Der SO_3 -Gehalt wurde gravimetrisch als BaSO_4 bestimmt, nachdem durch Fällern mit Ammoniak der Zirkon-gehalt ermittelt worden war (Einwage B). Zur Wasserbestimmung (Einwage C) wurden vom Glühverlust die erhaltenen Werte für O_A und SO_3 abgezogen, da letzteres beim Glühen mit entweicht. Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 6:

Tabelle 6.

Einwage in g	cm ³ KMnO ₄ 0,091-n.	ZrO ₂	BaSO ₄	Glüh- verlust	Glüh- verl. in %	O _A in %	SO ₃ in %	H ₂ O in %	ZrO ₂ in %
A : 0,1000	12,00	—	—	—	—	9,23	—	—	—
B : 0,2000	—	0,0964	0,0908	—	—	—	15,6	—	48,2
C : 0,2135	—	0,1036	—	0,1099	51,5	—	—	26,7	48,5
A : 0,1000	12,00	—	—	—	—	8,72	—	—	—
B : 0,2000	—	0,0055	0,0908	—	—	—	15,6	—	47,7
C : 0,1639	—	0,0787	—	0,0852	52,0	—	—	27,7	48,0
Berechnet für Zr ₂ O ₆ SO ₄ ·8H ₂ O						9,3	15,4	27,8	47,5

Mithin handelt es sich bei dieser in saurer Lösung entstandenen Verbindung nicht um das Peroxyd, sondern um ein peroxydiertes basisches Sulfat der Zusammensetzung Zr₂O₆SO₄·8H₂O. Für die Konstitution dieses Zirkonperoxosulfats könnte man folgende Formel aufstellen:



und im Thorperoxyd ein sulfatfreies Analogon hierzu erblicken (vgl. oben).

Bei den andern vierwertigen Elementen fehlen jedoch solche Analoga, da aus sauren Titan- und Thorsulfatlösungen selbst nach wochenlangem Stehen und allmählichem Abstumpfen der Säure keine Niederschläge mit Hydroperoxyd zu erhalten waren.

Besonders hervorzuheben ist, daß das doch sonst dem Zirkon so stark ähnelnde Hafnium diese Reaktion ebenfalls nicht zeigt, so daß auch auf diesem Unterschied fußend eine Trennung der beiden Elemente versucht werden wird.

III. Pertitanate und Perzirkonate.

a) Kaliumpertitanat.

MELIKOFF und PISSARJEWSKI (19) haben ein „Hypertitanat-Kalium-superoxyd“ und ein ebensolches Natriumsalz erhalten, indem sie frisch nach CLASSEN (2) dargestelltes Titanperoxydhydrat mit einem Überschuß abgekühlter Lösungen von Hydroperoxyd und Alkali bis zum Auflösen und Entfärben der entstandenen Lösung behandelten. Darauf wurde mit gekühltem Alkohol gefällt, filtriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und schließlich auf einer Tonplatte getrocknet.

Die Autoren gaben diesen Substanzen nach ihren Analysen die Formeln: $\left(\begin{smallmatrix} \text{K}_2\text{O}_4 \\ \text{K}_2\text{O}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{TiO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ und $(\text{Na}_2\text{O}_2)_4 \text{TiO}_2\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Sie nehmen an, daß bei dem Natriumsalz eine noch höhere Oxydationsstufe vorliege, nämlich Ti_2O_7 .

Da uns diese Formeln Bedenken erregten, wiederholten wir die Darstellung des Kaliumsalzes, indem wir uns genau an die Vorschriften obiger Darstellungsmethode hielten. Wir sorgten ganz besonders für starke Kühlung und trockneten die Substanzen nicht auf dem Tonteller, sondern in einem gut gekühlten Gefäß unter Hochvakuum.

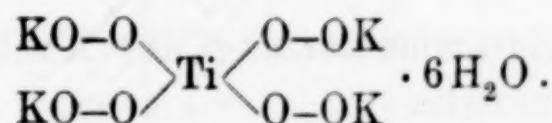
Das so erhaltene Salz war nahezu farblos mit einem Stich ins Gelbe. Es zerfließt alsbald an der Luft unter Gelbfärbung. Beim Lösen in Wasser entwickelt es bei Raumtemperatur Sauerstoff.

Zur Analyse wurde in einem Schiffchen eingewogen (A), und dieses in ein Rohr gebracht, durch welches bei $300-350^\circ$ trockener Stickstoff strömte. Das entweichende Wasser wurde in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen. Eine andere Einwage (B) wurde zu 100 cm^3 in eiskalter verdünnter Schwefelsäure gelöst. 20 cm^3 dieser Lösung wurden mit Permanganat titriert, während in 40 cm^3 das Titan gefällt, filtriert und bestimmt, im Filtrat durch Eindampfen des K_2SO_4 der Kaliumgehalt ermittelt wurde; vgl. Tab. 7.

Tabelle 7.

Einwage in g	cm^3 KMnO_4 n/10	H_2O	TiO_2	K_2SO_4	O_A in %	H_2O in %	K_2O in %	TiO_2 in %	$\text{TiO}_2:\text{K}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_A$
A: 0,1720	—	0,0432	—	—	—	25,1	—	—	{ 1,00:1,92: 3,70:5,99
B: 0,5509	18,9	—	0,0412	0,1720	13,72	—	42,2	18,7	
A: 0,2132	—	0,0528	—	—	—	24,8	—	—	{ 1,00:1,00: 3,82:5,92
B: 0,4823	17,0	—	0,0361	0,1535	14,1	—	43,0	18,7	
Berechnet für $\text{K}_4\text{TiO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					14,5	24,5	42,7	18,3	

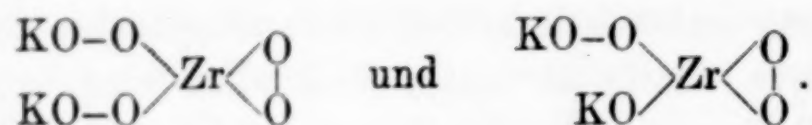
Danach ergibt sich im Gegensatz zu den genannten Autoren für diese Verbindung die Formel: $\text{K}_4\text{TiO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sie ist als Kaliumsalz einer Tetraperoxyorthotitansäure aufzufassen (vgl. oben):



b) Kaliumperzirkonat.

In analoger Weise wie das von MELIKOFF und PISSARJEWSKI beschriebene Kaliumpertitanat stellte der letztere (20) auch Per-

zirkonate dar. Dafür gab er folgende Vorschrift: Frischgefälltes Zirkonperoxydhydrat, enthaltend 2,0 g ZrO_3 , wird in 200 cm³ 2%igem Hydroperoxyd und 30 cm³ 21%iger Kalilauge bei 3° gelöst, die Lösung filtriert und mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt. Erst eine Emulsion, ballen sich später Klumpen zusammen, die in kalten Alkohol gebracht und gerieben werden, bis das Salz kristallin geworden ist. Das Verhältnis $\text{ZrO}_2:\text{K}_2\text{O}:\text{O}_A$ soll 1:1,04:2,53 betragen, und PISSARJEWSKI nimmt daher von diesem Produkt von der Summenformel $\text{K}_4\text{Zr}_2\text{O}_{11}$ an, daß es ein Gemisch zweier Salze sei, nämlich von



Wir hielten dies für unwahrscheinlich und wiederholten deshalb die Darstellung, indem wir uns an die gegebenen Vorschriften hielten. Auch hier sorgten wir für gute Kühlung. Wir dekantierten den Niederschlag mit eiskaltem Alkohol, worauf er sich gut filtrieren ließ, wuschen mit eiskaltem Äther nach und trockneten durch Belassen im Hochvakuum unter Kühlung.

Die Analysen führten wir ebenso wie beim Pertitanat aus. Im Gegensatz zu PISSARJEWSKI ergaben sich auch hier sehr einfache und dem Pertitanat analoge Verhältnisse (Tabelle 8):

Tabelle 8.

Einwage in g	cm^3 KMnO_4 n/10	H ₂ O	ZrO ₂	K ₂ SO ₄	O _A in %	H ₂ O in %	K ₂ O in %	ZrO ₂ in %	ZrO ₂ :K ₂ O:O _A :H ₂ O
A:0,2031	—	0,0471	—	—	—	23,2	—	—	{ 1,00:2,05: 3,66:6,30
B:0,4504	13,5	—	0,0455	0,1336	12,0	—	40,0	25,2	
A:0,2468	—	0,0561	—	—	—	22,7	—	—	{ 1,00:2,00: 3,92:6,09
B:0,5678	18,4	—	0,0580	0,1633	13,0	—	38,9	25,5	
Berechnet für K ₄ ZrO ₈ · 6 H ₂ O					13,2	22,4	39,1	25,4	

Damit ist die Zusammensetzung des Kaliumperzirkonats als $\text{K}_4\text{ZrO}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sichergestellt.

Sowohl das Hafnium- als auch das Thorperoxydhydrat lösen sich nicht in entsprechenden eiskalten Lösungen von Alkali und Hydroperoxyd auf, sind also zur Bildung von Persalzen anscheinend nicht befähigt.

IV. Peroxodoppelsalze.

a) Kaliumperoxotitanylsulfat.

Dieses von A. MAZZUCHELLI und E. PANTANELLI (21) erstmals erhaltene und als $O_2:Ti(KSO_4)_2 \cdot 7H_2O$ formierte Doppelsalz haben sowohl M. BILLY (3) als auch R. SCHWARZ und W. SEXAUER (4) dargestellt und es als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Titanperoxydhydrat benutzt.

Es erschien uns auch bei dieser Verbindung eine Nachprüfung der Konstitution, insbesondere betreffs des Gehaltes an aktivem Sauerstoff und an Hydratwasser angebracht. Wir fanden, daß man, um zu einer definierten Fällung zu gelangen, am besten einen geringen Unterschuß an Kaliumsulfat anwendet, da sich das überschüssige oxydierte Titansulfat im organischen Fällungsmittel auflöst. Statt Alkohol, der durch Reduktion einen Mindergehalt an aktivem Sauerstoff bewirken kann, verwendet man besser reines Aceton, das bis zur Färbung von Titanylsulfat mit Hydroperoxyd vorbehandelt worden ist. Nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit eiskaltem absolutem Äther trocknet man durch mehrstündiges Absaugen bis zum Hochvakuum unter Kühlung.

Zur Analyse löst man einen Teil A in verdünnter Schwefelsäure und titriert den aktiven Sauerstoff mit Permanganat. Einen zweiten Teil B löst man in heißer verdünnter Salzsäure, fällt das Titan wie üblich mit Ammoniak und bestimmt im Filtrat durch Fällen mit Bariumchlorid den SO_3 -Gehalt gravimetrisch. In einem dritten Teil C schließlich, der in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird, dampft man nach dem Fällen und Filtrieren der Titansäure das Kaliumsulfat ein und wägt dieses. So erhielten wir auf die Formel $K_2[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ stimmende Werte (Tabelle 9):

Tabelle 9.

Einwage in g	cm ³ KMnO ₄ n/10	TiO ₂	BaSO ₄	K ₂ SO ₄	TiO ₂ in %	SO ₃ in %	K ₂ O in %	O _A in %	H ₂ O aus Diff. ber. in %
A: 0,2199	9,77	—	—	—	—	—	—	3,66	—
B: 0,4016	—	0,0798	0,4680	—	19,9	40,0	—	—	12,3
C: 0,4013	—	0,0811	—	0,1720	20,0	—	24,0	—	—
A: 0,2006	8,48	—	—	—	—	—	—	3,38	—
B: 0,4000	—	—	0,4678	—	—	40,0	—	—	14,0
C: 0,4021	—	0,0811	—	0,1680	20,1	—	22,6	—	—
Berechnet für $K_2[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$					19,7	39,8	23,2	3,97	13,3

Die von MELIKOFF und PISSARJEWSKI angegebene Formel ist also bis auf den Gehalt an Hydratwasser, der auf $3\text{H}_2\text{O}$ zu korrigieren ist, richtig.

Um nachzuweisen, daß es sich hier um ein Komplexsalz handelt, in welchem Titan als Zentralatom fungiert, wurde eine Überführungsmessung vorgenommen. Da die neutrale Lösung des Salzes alsbald hydrolytische Zersetzung unter Ausfällen von Titansäure erleidet, mußte eine schwefelsaure Lösung angewendet werden, und damit die Überführungsmessung auf Titan und aktiven Sauerstoff beschränkt werden. Nach Elektrolyse mit 8 Volt und 1,27 Amperestunden enthielten je 25 cm^3 -Lösung an TiO_2 :

Anolyt	Ursprüngliche Lösung	Katholyt
0,1234	0,1212	0,1193

Schon äußerlich wurde die Überführung dadurch kenntlich, daß der Farbton an der Anode wesentlich stärker, an der Kathode entsprechend schwächer wurde.

Das Titan bildet also mit dem aktiven Sauerstoff und dem Schwefelsäurerest den Anionkomplex.

b) Kaliumperoxozirkonylsulfat.

Ein komplexes Peroxosalz des Zirkoniums war bisher nicht bekannt. Es gelang uns, das dem Kaliumperoxotitanylsulfat analoge Zirkonsalz darzustellen.

Die Bildung desselben verläuft zwar übereinstimmend mit der des Titansalzes, doch muß man von einer Zirkonsulfatlösung ganz bestimmter Säurekonzentration ausgehen, was damit zusammenhängt, daß das Zirkon eine große Menge und undefinierbare Gemische basischer Sulfate bildet. Um zu einem definierten Produkt zu kommen, löst man $1,0\text{ g}$ ZrO_2 enthaltendes, frisch gefälltes und leicht auf dem Tonteller getrocknetes Zirkonhydroxyd in $18,5\text{ cm}^3$ 65%iger Schwefelsäure, gibt dann die berechnete Menge ($1,4217\text{ g}$) K_2SO_4 und 5 cm^3 30%iges Hyperoxyd hinzu, worauf man nach einstündigem Stehen unterhalb 0° mit gekühltem und vorbehandeltem Aceton fällt.

Das Salz hat, abgesehen vom Farbunterschied (es ist weiß), dem Titansalz gleichende Eigenschaften. Seine Zusammensetzung wurde bei gleichen Analysenmethoden wie beim Titan ermittelt (Tabelle 10):

Tabelle 10.

Einwage in g	cm ³ KMnO ₄ 0,09-n.	ZrO ₂	BaSO ₄	K ₂ SO ₄	ZrO ₂ in %	SO ₃ in %	K ₂ O in %	O _A in %	H ₂ O aus Diff. ber. in %
A: 0,1000	3,25	—	—	—	—	—	—	2,38	—
B: 0,2000	—	0,0556	0,2138	—	27,8	36,6	—	—	10,2
C: 0,2000	—	—	—	0,0801	—	—	21,8	—	—
A: 0,1000	3,25	—	—	—	—	—	—	3,21	—
B: 0,2000	—	0,0555	0,2076	—	27,5	35,6	—	—	13,0
C: 0,2000	—	—	—	0,0766	—	—	20,7	—	—
Berechnet für K ₂ [ZrO ₂ (SO ₄) ₂] · 3 H ₂ O					27,3	35,9	21,1	3,58	12,15

Daß diese Verbindung tatsächlich ein Komplexsalz und nicht nur ein Gemisch der Komponenten darstellt, wurde durch eine Überführungsmessung bewiesen. Zu diesem Zwecke wurde die wäßrige Lösung in einen Überführungsapparat gebracht und bei 8 Volt mit einem Strom von 60 mAmp. 45 Stunden lang der Elektrolyse unterworfen. Bei je 25 cm³ Anoden- und Kathodenflüssigkeit, sowie der nicht elektrolysierten Lösung ergaben sich die Werte der Tabelle 11:

Tabelle 11.

	Anolyt	Ursprüngliche Lösung	Katholyt
ZrO ₂	0,0704	0,0695	0,0656
SO ₃	0,1552	0,0923	—
O _A	0,0095	0,0083	0,0055
K ₂ O	—	0,0533	0,1022

Da also das Zirkon mit dem aktiven Sauerstoff und dem Schwefelsäurerest zur Anode, das Kalium hingegen zur Kathode wandert, so ist das Vorhandensein des komplexen Anions [ZrO₂(SO₄)₂][—] erwiesen. Die im Vergleich mit den übrigen Komponenten verhältnismäßig nur geringfügige Verschiebung des Zirkons erklärt sich daraus, daß es von dem an der Kathode gebildeten KOH zum Teil ausgefällt und dadurch dem Stromtransport entzogen wurde. —

Es wurde versucht, Kaliumperoxozirkonylsulfat statt durch Fällung mit Aceton, auch durch direkte Kristallisation aus der Lösung zu erhalten. Diese Methode versagt jedoch, da beim längeren Stehen der Lösung das oben beschriebene (kaliumfreie) Zirkonperoxosulfat zur Auscheidung kommt.

c) Kaliumperoxohafnylsulfat.

In Analogie mit Zirkon bildet Hafnium, wie zu erwarten, das Komplexsalz $K_2[HfO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$.

Hafniumacetylacetonat wurde mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz von Perhydrol erhitzt, wobei unter Zerstörung der organischen Komponente Hafniumsulfat gebildet wird. Nach dem Verdünnen dieser Lösung auf das Dreifache mit Wasser, wurde die berechnete Menge Kaliumsulfat dazu gebracht, ferner ein fünf-facher Überschuß an 30%igem Hydroperoxyd. Nach mehrstündigem Stehen unterhalb 0° wurde mit gekühltem vorbehandeltem Aceton gefällt.

Das erhaltene Salz, ebenso wie das des Zirkons von weißem Aussehen, stimmt in allen seinen Eigenschaften mit seinen Analoga überein. Die Analysenresultate enthält Tabelle 12:

Tabelle 12.

Einwage in mg	cm ³ KMnO ₄ n/100	HfO ₂ in mg	BaSO ₄ in mg	K ₂ SO ₄ in mg	HfO ₂ in %	SO ₃ in %	K ₂ O in %	O _A in %	H ₂ O aus Diff. ber. in %
A : 38,5	13,91	—	—	—	—	—	—	2,89	—
B : 37,6	—	14,9	32,2	—	39,6	29,4	—	—	11,2
C : 37,88	—	—	—	8,7	—	—	16,9	—	—
A : 19,6	6,99	—	—	—	—	—	—	2,85	—
B : 41,9	—	16,9	36,8	—	39,6	30,2	—	—	10,3
C : 36,8	—	—	—	11,6	—	—	17,0	—	—
Berechnet für $K_2[HfO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$					39,4	29,9	17,6	2,99	10,1

d) Peroxosalze des Thoriums.

Um die Reihe der Peroxodoppelsulfate zu vervollständigen, versuchten wir ein entsprechendes Kaliumsalz des Thoriums zu erhalten, indem wir die übliche Behandlung mit Kaliumsulfat und Hydroperoxyd auch bei Thoriumsulfatlösung anwandten. Nach dem Fällern mit Aceton ergab sich jedoch eine Substanz, die frei von aktivem Sauerstoff war und sich bei der Analyse als das schon von BARRE(22) beschriebene $Th \cdot K_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ erwies.

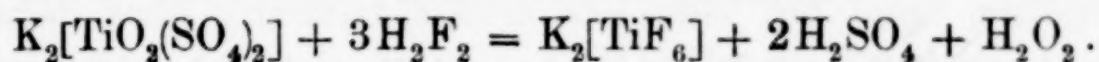
Daß das Thorium nicht fähig ist, weder ein Peroxodoppelsulfat, noch auch z. B. ein dem $Zr_2O_6SO_4$ entsprechendes peroxydiertes Sulfat zu bilden, hängt wohl mit seinen wesentlich stärker basischen Eigenschaften (17) zusammen. Es ist ihm daher im Gegensatz zu Titan, Zirkon und Hafnium nicht oder nur unter extremen Bedingungen

möglich, basische Sulfate zu bilden. Diese aber sind die notwendige Vorbedingung für das Zustandekommen von $-O-O-$ Brücken (vgl. unten).

e) Ammoniumperoxotitanylfluorid.

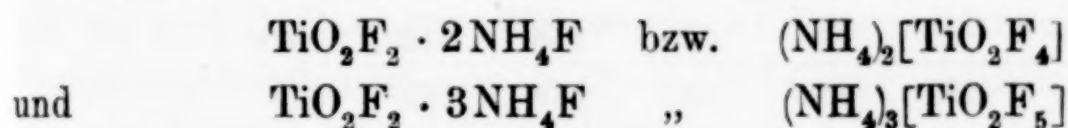
Die rotgelbe wäßrige Lösung von $K_2[TiO_2(SO_4)_2]$ verblaßt bekanntlich (23) bei Zugabe von H_2F_2 , schließlich bis zur Entfärbung. Auf diese Erscheinung ist in neuerer Zeit eine colorimetrische F'-Bestimmung gegründet worden (24).

Im Hinblick auf diese Erscheinung untersuchten wir den Mechanismus der Reaktion zwischen dem Komplexsalz und Flußsäure. Versetzt man die gerade mit H_2F_2 entfärbte Lösung mit Aceton, so fällt ein weißer Niederschlag aus, der als K_2TiF_6 erkannt wurde. Im Filtrat befanden sich freie Schwefelsäure und Hydroperoxyd. Es hat sich mithin folgende Reaktion abgespielt:



Fluorionen sind also imstande, in den Komplex ohne weiteres einzudringen und die ursprünglichen Liganden zu ersetzen.

Als Zwischenprodukte dieser Reaktion wird man die gemischten Peroxofluoride annehmen können, wie sie als



von PICCINI (25) beschrieben wurden.

Bei diesen Komplexen fällt auf, daß die beiden brückenartig gebundenen Sauerstoffatome im ersten Fall zwei, im zweiten Fall eine der 6 Koordinationsstellen einnehmen würden.

Es zeigte sich nun, daß die erste Verbindung, deren Existenz PICCINI als „wahrscheinliches“ Zwischenprodukt bezeichnete, überhaupt nicht zu isolieren war. Es kristallisiert aus der Lösung stets nur die um ein Molekül reichere Verbindung.

Man erhält sie am besten, wenn man in einer Platinschale bei Raumtemperatur zu einer konzentrierten Lösung von $(NH_4)_2[TiF_6]$ 30%iges Hydroperoxyd und Ammoniak gibt, danach ausfriert. Es bilden sich kanariengelbe Kristalle, die der Zusammensetzung $3NH_4F \cdot TiO_2F_2$ entsprechen.

Die Eigenschaften dieses Doppelsalzes decken sich mit den von PICCINI beschriebenen. Die Substanz zeichnet sich jedoch durch große Beständigkeit aus; sie entfärbt sich beim trockenen Erhitzen erst beim Entweichen des Ammoniumfluorids.

Bei der Analyse wurden Titan und Flußsäure durch Fällen mit Ammoniak bzw. Calciumchlorid gravimetrisch bestimmt. Das Ammoniak wurde volumetrisch im LUNGE'schen Azotometer nach Oxydation mit NaOBr als N_2 gemessen (Tabelle 13).

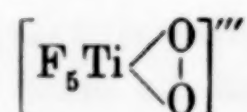
Tabelle 13.

Einwage in g	cm ³ KMnO ₄ 0,09-n.	TiO ₂	CaF ₂	cm ³ N ₂ reduziert	NH ₄ in %	O _A in %	F in %	Ti in %
A : 0,1487	14,0	—	—	—	—	7,33	—	—
B : 0,3160	—	0,1098	0,2663	—	—	—	40,90	20,85
C : 0,2256	—	—	—	37,60	24,05	—	—	—
A : 0,1500	13,8	—	—	—	—	7,16	—	—
B : 0,2467	—	0,0858	0,2093	—	—	—	41,20	20,91
C : 0,2000	—	—	—	29,00	23,45	—	—	—
Berechnet für 3NH ₄ · TiO ₂ F ₅					23,60	6,99	41,43	20,99

Um festzustellen, ob die Verbindung als Komplexsalz $(NH_4)_3[TiO_2F_5]$ zu formulieren ist, mit anderen Worten, ob es sich um einen 4 ionigen Elektrolyten handelt, wurden die molekularen Leitfähigkeiten in $1/20$ - bis $1/1024$ -molaren Lösungen gemessen. Hierbei wurden folgende Werte erhalten:

<i>v</i>	20	64	128	256	512	1024
Δv	282	326	336	349	369	390

Diese Δv -Werte entsprechen denen eines 4-ionigen Elektrolyten, so daß die obige Formulierung also zu Recht besteht. Bemerkenswert ist, daß in dem Kern



die Sauerstoffbrücke nur eine der 6 Koordinationstellen einnimmt, während sie in den komplexen Peroxosulfaten, wie üblich, zwei besetzt.

V. Untersuchung über die Art der Sauerstoffbindung.

Schon im Kapitel I haben wir die Frage, welcher Art die Bindung des aktiven Sauerstoffs sei angeschnitten und angenommen, daß das $TiO_3 \cdot 2H_2O$ als Peroxyorthotitansäure, mithin als „echte“ Perverbindung aufzufassen sei.

Zur Stützung dieser Annahme haben wir mit den Verbindungen $TiO_3 \cdot 2H_2O$, $ZrO_3 \cdot 2H_2O$, $Th_2O_7 \cdot 4H_2O$, $Zr_2O_6SO_4 \cdot 8H_2O$ und den Komplexsalzen Untersuchungen über die Art der Sauerstoffbindung

angestellt. Es war zu entscheiden, ob der aktive Sauerstoff in Form einer $-O-O-$ Brücke direkt an die betreffenden 4-wertigen Elemente oder als Hydroperoxyd angelagert sei.

Bei Erhitzung verschiedener der genannten Verbindungen im Kohlensäurestrom konnten wir feststellen, daß die bei bestimmten Temperaturen gleichzeitig abgegebenen Mengen Wasser und Sauerstoff in keiner erkennbaren Beziehung zueinander standen.

Zur weiteren Klärung der Frage wandten wir die sogenannte RIESENFELD'sche Probe an (26). Die Doppelsalze, in eiskalte Jodkaliumlösung gebracht, gaben zwar eine langsame Jodausscheidung, wie dies für die Gegenwart von Verbindungen mit angelagertem H_2O_2 charakteristisch sein soll. Wir halten aber, ebenso wie H. MENZEL (27) diese Reaktion nicht für beweisend, denn die allmähliche Jodausscheidung, ebenso wie die schon erwähnte langsame Entfärbung von Permanganat beim Titrieren, dürfte viel eher auf einer geringfügigen hydrolytischen Aufspaltung einer $-O-O-$ Brücke beruhen.

Für die Annahme „echter“ Perverbindungen sprechen auch in entscheidendem Maße die Ausschüttelungsversuche der schwefelsauren Lösungen der Doppelsalze und der wäßrigen Suspensionen der Peroxyde mit Äther. In Anlehnung an die Arbeit von JULIUS MEYER und B. PAWLETTA (28) wurde zu diesem Versuch zunächst der Verteilungskoeffizient von $n/20-H_2O_2$ -Lösung zwischen bestimmten Mengen Wasser und Äther ermittelt. Sodann wurden in bezug auf H_2O_2 $n/20$ -Lösungen bzw. Suspensionen aktiven Sauerstoff enthaltender Substanzen angesetzt und diese nach einstündigem Stehen (zur eventuellen Bildung von H_2O_2) mit Äther geschüttelt und der Verteilungskoeffizient des gebildeten H_2O_2 erneut ermittelt, bei den Suspensionen nach Filtrieren und Ansäuern mit Schwefelsäure. Es ergab sich, daß kein Hydroperoxyd in der ätherischen Phase nachzuweisen war (wenn man die Reduktionswirkung des Äthers auf Permanganat berücksichtigt); so wurde z. B. gefunden:

	cm ³ n/10-KMnO ₄
20 cm ³ n/20-H ₂ O ₂ entfärben	8,26
20 cm ³ n/20-H ₂ O ₂ mit 120 cm ³ Äther geschüttelt, entfärben in der wäßrigen Phase	6,67
entfärben in der ätherischen Phase	2,33
	9,00
Verteilungskoeffizient $6,7 : 2,3 = 3,1$	
20 cm ³ n/20-K ₂ TiO ₂ (SO ₄) ₂ -Lösung entfärben	9,25
20 cm ³ n/20-K ₂ TiO ₂ (SO ₄) ₂ -Lösung mit 120 cm ³ Äther geschüttelt entfärben in der wäßrigen Phase	9,80
„ „ „ ätherischen Phase	0,10
	9,90

Aus all diesen Gründen scheint es uns erwiesen, daß in den Peroxyden und ihren Derivaten der aktive Sauerstoff nicht in Form von Peroxyhydratwasser enthalten ist, daß vielmehr die Elemente der Titangruppe, ähnlich wie die der Vanadin- und der Molybdänggruppe die ausgesprochene Fähigkeit besitzen, $-O-O-$ Brücken zu bilden.

VI. Vergleichende Übersicht.

Auf Grund des ergänzten und verbesserten älteren Materials und auf Grund der neuen, speziell das Element Hafnium betreffenden Befunde, läßt sich nunmehr für die vierte Nebengruppe bezüglich der peroxydischen Verbindungen folgendes aussagen:

Sämtliche Elemente der Gruppe, einschließlich des ihr nahestehenden vierwertigen Ceriums, werden durch Hydroperoxyd in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung als Peroxyhydrate gefällt, die — bis auf das Thorium — übereinstimmend auf ein Molekül Dioxyd ein Peroxydsauerstoffatom und zwei Moleküle Konstitutionswasser besitzen und als Orthoperoxysäuren $Me(OOH)(OH)_3$ zu formulieren sind. Das Thoriumperoxyhydrat ist sauerstoffreicher, es enthält auf 1 ThO_2 1,5 Peroxydsauerstoff und hat die Formel $Th_2O_7 \cdot 4H_2O$.

Dieser gesteigerten Fähigkeit des letzten Elementes zur Bindung von Sauerstoff entspricht die Tatsache, daß die Beständigkeit der Peroxyhydrate dieser Elementgruppe mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Das vierwertige Cerium ist hierbei allerdings nicht in normaler Folge einzuordnen, es muß vielmehr wegen seines besonders unbeständigen Peroxyds an die Spitze der Reihe gestellt werden.

Als einziges Element der Gruppe vermag das Zirkonium, offenbar infolge seiner ausgesprochenen Neigung zur Bildung basischer Salze, ein peroxydisches Sulfat der Formel $Zr_2O_6SO_4 \cdot 8H_2O$ zu bilden, das aus schwefelsaurer Lösung auf Zusatz von Hydroperoxyd ausfällt. Dem sonst in seinem Verhalten dem Zirkon parallel gehenden Hafnium fehlt diese Eigenschaft.

Peroxydische einfache Salze vom Typus $K_4MeO_8 \cdot 6H_2O$ vermögen nur Titan und Zirkon, Peroxo-Sulfat-Komplexsalze vom Typus $K_2[MeO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ Titan, Zirkon und Hafnium, nicht aber Cerium und Thorium zu bilden. Dies unterschiedliche Verhalten ist durch die Zunahme der Basizität der Peroxyhydrate und die wachsende positive Elektroaffinität der Elemente mit steigendem Atomgewicht begründet.

Zusammenfassung.

1. Die Peroxyhydrate der Titangruppe wurden betreffs des Gehalts an aktivem Sauerstoff und an Hydratwasser untersucht. Das Verhältnis Oxyd : akt. O : H_2O ergab sich beim Titan, Zirkon, Hafnium und Cerium übereinstimmend als 1:1:2. Die Peroxyhydrate sind als Peroxyorthosäuren vom Typus $Me(OOH)(OH)_3$ zu formulieren. Für das Thorperoxyd wurde die Formel $Th_2O_7 \cdot 4H_2O$ gefunden.

2. Aus saurer Zirkonsulfatlösung wurde mit Hydroperoxyd ein Niederschlag erhalten, der sich als das peroxydierte basische Sulfat $Zr_2O_6SO_4 \cdot 8H_2O$ erwies. Die anderen Elemente der Gruppe bilden keine analogen Verbindungen. Für Hafnium und Zirkon ergibt sich hieraus ein charakteristischer Unterschied, der für eine präparative Trennung der Elemente in Frage kommt.

3. Kaliumpertitanat und Kaliumperzirkonat wurden nach den Vorschriften von MELIKOFF und PISSARJEWSKI erneut dargestellt und ihre Formel im Gegensatz zu diesen Autoren zu $K_4TiO_8 \cdot 6H_2O$ und $K_4ZrO_8 \cdot 6H_2O$ ermittelt. Sie sind als Salze von Tetra-peroxyorthosäuren aufzufassen. Hafnium und Thorium bilden keine entsprechenden Salze.

4. Für das von MAZZUCHELLI und PANTANELLI erstmals erhaltene Kaliumperoxotitanylsulfat wird die Formel $K_2[TiO_2(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$ festgestellt. Analog konstituierte Salze des Zirkons und Hafniums wurden erstmalig dargestellt und so eine Reihe übereinstimmender Peroxodoppelsalze erhalten. Der komplexe Charakter derselben konnte durch Überführungsmessungen erwiesen werden. Das Thorium bildet kein in diese Reihe passendes Doppelsalz.

5. Im Zusammenhang mit der neuerdings verwendeten Fluorbestimmung, welche auf Entfärbung einer Lösung von $K_2[TiO_2(SO_4)_2]$ durch H_2F_2 beruht, wurde die dieser Erscheinung zugrundeliegende Reaktion untersucht. Ammoniumperoxotitanylfluorid $(NH_4)_3[TiO_3F_5]$ wurde durch Leitfähigkeitsmessungen als 4-ionig erkannt und somit der Komplex $[TiO_2F_5]^{3-}$ sichergestellt, in dem die $-O-O-$ Brücke nur eine der 6 Koordinationsstellen einnimmt.

6. Es wurde gezeigt, daß die genannten Verbindungen „echte“ Perverbindungen sind.

Literatur.

- 1) WELLER, Ber. **15** (1882), 2599.
- 2) CLASSEN, Ber. **21** (1888), 370.
- 3) M. BILLY, Compt. rend. **172** (1921), 1411.
- 4) R. SCHWARZ und W. SEXAUER, Ber. **60** (1927), 500.
- 5) CLÈVE, Bull. Soc. Chim. (2) **43** 53; *Jahresber.* 1885, S. 491.
- 6) BAILEY, *Jahresber.* 1889, S. 115.
- 7) PISSARJEWSKI, Z. anorg. Chem. **31** (1902), 359.
- 8) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Compt. rend. **100** (1885), 605.
- 9) PISSARJEWSKI, Z. anorg. Chem. **31** (1902), 360.
- 10) G. v. HEVESY, Das Element Hafnium, S. 11.
- 11) M. BILLY, Compt. rend. **186** (1928), 760.
- 12) R. WILLSTÄTTER, Ber. **57** (1924), 1082.
- 13) W. BILTZ, Z. Elektrochem. **33** (1927), 491.
- 14) W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 169.
- 15) WYROUBOFF und VERNEUIL, Compt. rend. **126** (1899), 340.
- 16) CALZOLARI, Gazz. chim. ital. **42** (2) (1912), 21.
- 17) G. v. HEVESY, Z. anorg. u. allg. Chem. **147** (1925), 222.
- 18) H. GEISOW u. HORKHEIMER, Z. anorg. Chem. **32** (1903), 372.
- 19) MELIKOFF u. PISSARJEWSKI, Ber. **31** (1898), 680.
- 20) PISSARJEWSKI, Z. anorg. Chem. **25** (1900), 395.
- 21) A. MAZZUCHELLI u. E. PANTANELLI, Atti dei Linc. (5) **18** I (1909), 608.
- 22) BARRE, Compt. rend. **150** (1910), 1600.
- 23) PICCINI, Gazz. chim. ital. **12**, S. 151.
- 24) G. STEIGER, Journ. Amer. Chem. Soc. **30** (1908), 219.
- 25) PICCINI, Ber. **18** (Ref.) (1885), 255; **21** (Ref.) (1888), 224.
- 26) RIESENFELD, Ber. **42** (1909), 4377.
- 27) H. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 193.
- 28) JULIUS MEYER und A. PAWLETTA, Z. phys. Chem. **125** (1927), 66.

Frankfurt a. M., Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1928.

Molybdänsäure-Selensäure.

VON ERWIN WENDEHORST.

Über Verbindungen von Selensäure und Molybdänsäure berichten J. MEYER und STATECZNY.¹⁾ Die Verfasser lösen Molybdän-6-oxyd bei 120° in Selensäure, wobei sich eine gelbe sirupöse Flüssigkeit bildet, die bei Abkühlung glasartig erstarrt, ohne Kristalle zu bilden. Sie vermuten darin eine komplexe Säure und stützen diese Annahme durch die Beobachtung, daß diese gegen Alkohol und Äther sich wie eine Heteropolysäure verhält.

Die von MEYER und STATECZNY beschriebene glasige Masse erhielt ich bei dem Versuch zur Darstellung einer Molybdänsäure-Selensäure mehrere Male, und ich unterzog sie einer eingehenden Prüfung. Es zeigte sich, daß es sich dabei um eine Lösung von Molybdän-6-oxyd in einem Überschuß von Selensäure handelt. Es gelingt nicht, hieraus durch Abkühlung eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung zu isolieren. Auch die Reaktionen mit Alkohol und Äther haben in diesem Falle keine typische Bedeutung. Die beobachteten Erscheinungen treten auch auf, wenn man konzentrierte Selensäure allein mit Alkohol oder Äther zusammenbringt, und sind von denen der reinen Molybdänsäure-Selensäure, die ich im Verlauf meiner Versuche auffand, deutlich verschieden.

Ich stellte aus Molybdän-6-oxyd und Selensäure eine Verbindung der Formel $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3$, und aus ihrer wäßrigen Lösung durch Abdampfen und längeres Erhitzen auf etwas über 100° das Hydrat $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dar.

Versuchsteil.

In heiße Selensäure wurde fein pulverisiertes Molybdän-6-oxyd eingetragen, bis sich nichts mehr löste. Temperaturen über 230° wurden dabei vermieden, da bei etwa 250° bereits SeO_2 entsteht. Nachdem die Einwirkung von Selensäure auf Molybdänsäure etwa 6 Stunden gedauert hatte, wurde die überstehende Lösung abgegossen, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, filtriert und im Exsiccator

¹⁾ J. MEYER u. STATECZNY, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 20.

aufbewahrt. Nach einigen Tagen war sie zu einem gelben Sirup eingetrocknet, der den von MEYER und STATECZNY erwähnten Körper darstellt. Wie die Titrationsen mit KOH zeigten, handelt es sich um eine Lösung von MoO_3 in $x\text{H}_2\text{SeO}_4$. Um daraus eine Molybdänsäure-Selensäure zu erhalten, wurde unterhalb 230° sehr langsam abgeraucht, bis keine Selensäuredämpfe mehr fortgingen. Das nun erhaltene $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3$ gibt bei geringer Temperaturerhöhung leicht SeO_3 ab.

Analysen: 28,9% Se, 28,7% Se, 29,1% Se; berechnet: 29,20% Se.
33,2% Mo, 33,4% Mo, 33,2% Mo; „ 33,03% Mo.

Eine weitere, noch bessere Methode $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3$ herzustellen, besteht darin, Molybdänsäure mit Selensäure einige Tage auf dem Wasserbad zu behandeln, die Flüssigkeit abzugießen, und daraus die überschüssige Selensäure vorsichtig abzurauchen. Nach längerer Zeit treten gelbe, durchsichtige Kristalldrüsen auf. Ist die Hälfte der Selensäure vertrieben, so kühlt man stark ab, und wäscht die Kristalle mit Aceton und Äther. Beides muß sehr rasch geschehen, um Wasseranziehung und Reduktion zu vermeiden. So erhält man ein völlig reines, schön kristallisiertes Produkt der Zusammensetzung $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3$.

Analysen: 29,31% Se, 29,24% Se; berechnet: 29,20% Se.
33,01% Mo, 33,21% Mo; „ 33,03% Mo.

Durch Zusatz einiger Tropfen Wasser bildet sich ein Hydrat, das nach dem Trocknen bei 110° eine gelbe glasige Masse der Zusammensetzung $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ darstellt. Ein anderes beständiges Hydrat existiert nicht. Die Verbindung ist außerordentlich hygroskopisch.

Die Bestimmung des Wassergehalts des 2-Hydrats ergab: 7,5%, 7,2%, 7,3%, während 7,26% berechnet wurde.

Zur näheren Identifizierung der Verbindung wurde ein isobarer Abbau nach HÜTTIG vorgenommen, der sie einwandfrei als chemisches Individuum erwies. Die scharf begrenzten Werte zeigen das Bild einer Verbindung mit 2 Mol hydratisch gebundenem Wasser, von denen das eine bei 138° ($p = 9$ mm) fortgeht. Demgegenüber verliert das Molybdänsäurehydrat $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nach HÜTTIG schon bei 70° und 125° ($p = 13$ mm) je 1 Mol Wasser, und das Selensäure-Dihydrat geht nach METZNER¹⁾ erst bei 210° im Vakuum in das Monohydrat über.

¹⁾ METZNER, Ann. Chim. Phys. 15 (1898), 217.

Auf Grund der außerordentlich gesteigerten Löslichkeit der Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3$ gegenüber der Molybdänsäure wurde angenommen, daß eine komplexe Verbindung vorliegt.

Überführungsversuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Zur Vermeidung kathodischer Reduktion diente ein Kupferstab als Kathode, der in konzentrierte Kupfernitratlösung eintauchte. Diese wurde mit Kaliumnitratlösung überschichtet und durch Strombrücke mit einem Schenkel des Überführungsgefäßes verbunden. Nach 8 stündiger Elektrolyse bei 0,1 Amp. und 8 Volt wurden Anoden- und Kathodenlösung analysiert. Es ergab sich eine erhebliche Zunahme von Molybdän und Selen an der Anode.

Gefundene Werte.

Anode	Kathode
MoO_3 : 0,0914 g	0,0856 g
Se: 0,0590 g	0,0480 g.

Bei der Titration mit KOH verhält sich die Säure $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3$ vierbasisch. Als Indikator diente Phenolphthalein; Methylorange zeigte keinen erkennbaren Farbumschlag.

Gegen Reduktionsmittel ist die Molybdänsäure–Selensäure sehr empfindlich. Alkohol und gewöhnliches Aceton rufen Blaufärbung und Selenausscheidung hervor, während das reine Aceton sich als geeignete Waschflüssigkeit erweist. Mit Permanganat erfolgt in wäßriger Lösung keine Reaktion; H_2O_2 ruft die Gelborangefärbung des Permolybdats hervor. Die Reaktion mit Alkalien und Ammoniak ist sehr heftig.

Eine nach MEYER¹⁾ für Heteropolysäuren typische Reaktion mit Äther unter Bildung einer losen Anlagerungsverbindung wird auch mit $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3$ erhalten: Nach längerem Stehen bildet sich eine blaugrüne ölige Flüssigkeit, die im Überschuß von Äther unlöslich ist.

Aus dem Gesamtverhalten der Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot \text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ geht hervor, daß es sich um eine Säure mit schwach komplexem Anion handelt, die einen Übergang zu den echten Heteropolysäuren bildet.

¹⁾ J. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 122 (1922), 20.

Braunschweig, Chemisches Institut der Technischen Hochschule, März 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1928.

Über die Silicophosphorsäure.

VON ROBERT SCHWARZ.

Mit einer Figur im Text.

Im Jahre 1887 haben HAUTEFEUILLE und MARGOTTET¹⁾ ein „Phosphat des hydratisierten Siliciums“ der Zusammensetzung $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ beschrieben. Formuliert man diese Verbindung als $\text{H}_8[\text{Si}(\text{PO}_4)_4]$, so erkennt man in ihr eine Hereropolysäure, welche sich der wohlbekannten Kieselmolybdänsäure $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ und Kieselwolframsäure $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$ an die Seite stellen ließe und bei einem Vergleich der Eigenschaften Einblicke in die den Aufbau solcher Komplexsäuren des Siliciums beherrschenden Gesetzmäßigkeiten gestatten würde.

Da außer den spärlichen Angaben der Entdecker noch keine genaueren Daten über Eigenschaften und Konstitution der Verbindung vorliegen, es insbesondere zunächst fraglich ist, ob diese Säure achtbasisch ist und somit in der oben angegebenen Weise überhaupt formuliert werden darf, wurden die nachstehenden Versuche zum Zwecke ihrer Charakterisierung unternommen.

I. Darstellung und Zusammensetzung.

Zur Gewinnung der Silicophosphorsäure kann man sich im allgemeinen an die von H. und M. gegebene Vorschrift halten, es empfiehlt sich jedoch zwecks Erzielung besserer Ausbeuten so zu verfahren, daß man ein Kieselsäuregel mit zuvor genau bestimmtem Wassergehalt in etwa stöchiometrischen Mengen in einen geringen Überschuß auf 200° erhitzter Phosphorsäure einträgt und die Masse dann solange bei 125° beläßt, bis sich eine Probe in kaltem Wasser klar löst. Hierzu sind ungefähr 240–300 Stunden erforderlich. Das Reaktionsprodukt bildet sphärische Konkretionen, die auf Tonscherben aufgetragen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet werden. Eine weitere Reinigung der Substanz, etwa durch Umkristallisation ist nicht möglich. In warmem Wasser, ebenso in

¹⁾ HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET, Compt. rend. 104 (1887), 56.

Alkalilauge, Ammoniak und konzentrierter Salzsäure zersetzt sich die Verbindung sogleich unter Ausscheidung von Kieselsäure. In Eiswasser ist sie klar löslich. Die Analysen verschiedener Präparate ergaben für SiO_2 und P_2O_5 stets das molare Verhältnis 1:2, für H_2O lagen die Werte immer zwischen 4 und 5 Molen. Im Hinblick auf die hygroskopischen Eigenschaften, die leichte Zersetzlichkeit und den amorphen Charakter wird man in der Annahme von 4 Molen Konstitutionswasser nicht fehl gehen.

Analysenbeispiel:

	SiO_2	P_2O_5	H_2O_4
Berechnet:	14,42	68,27	17,31%
Gefunden:	14,90	66,50	18,60%

Es bestätigt sich somit die von HAUTEFEUILLE und MARGOTTET angegebene Zusammensetzung, und man kann in der Tat die Verbindung als achtbasische Heteropolysäure formulieren. Einen direkten Beweis für ihre Basizität zu erbringen schlug fehl, da es nicht gelang, aus wäßriger Lösung Salze der Säure zu erhalten. Bei dahinzielenden Versuchen wurden stets nur Phosphate erhalten. Der daraus zu ziehende Schluß, daß der Komplex sehr schwach und in Lösung weitgehend in seine Komponenten gespalten ist wurde durch die nachfolgenden Messungen bestätigt.

2. Leitvermögen und Überführung.

Entsprechend der leichten Zersetzlichkeit der Komplexverbindung wurde die Messung der Leitfähigkeit bei 0° vorgenommen und zum Vergleich unter denselben Bedingungen eine Lösung reiner Phosphorsäure in verschiedenen Verdünnungen untersucht. In Fig. 1 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt und zwar derartig, daß die der angewandten Menge des Komplexes entsprechende Menge Phosphorsäure auf der Ordinate erscheint, wodurch ein direkter Vergleich mit der reinen Phosphorsäure möglich ist. Wie man sieht, liegen die κ -Werte sämtlich auf einer Linie, die Silicophosphorsäure ist also in verdünnter wäßriger Lösung vollständig in freie Phosphorsäure und Kieselsäure zerfallen. Letztere liegt, wie eine Untersuchung im Ultramikroskop lehrte als Kolloid vor. Auch durch Filtration durch das

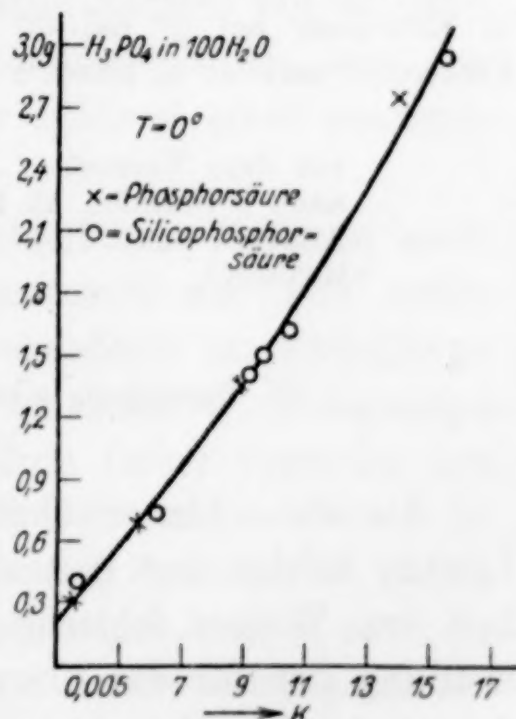
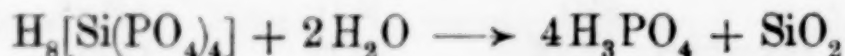


Fig. 1.

feinste Ultrafilter (Membranfilter nach ZSIGMONDY) läßt sich dieselbe nicht entfernen. Selbst beim Auflösen der festen Verbindung in 25%iger H_3PO_4 erscheint das SiO_2 noch immer kolloid, in noch stärkerer Phosphorsäure ist die Substanz nicht mehr löslich.

Die Bildung der Silicophosphorsäure ist mithin an die oben genannten Versuchsbedingungen gefesselt, sie erfolgt nur bei hoher Temperatur und unter Wasserausschluß; die in wäßriger Lösung einsetzende hydrolytische Dissoziation nach der Gleichung:



ist irreversibel, weil die Kieselsäure nach ihrem Austritt aus dem Komplex in die kolloide Form übergeht und damit reaktionsunfähig wird. Mit der Entstehung eines heterogenen Systems hängt zugleich der Umstand zusammen, daß der Komplex, nachdem einmal ein Teil der einen Komponente ausgeschieden ist, durch Störung des Gleichgewichts restlos hydrolytisch zerlegt wird. Eine völlig analoge Erscheinung beobachtet man bei der Vanadinphosphorsäure $\text{H}_7[\text{P}(\text{V}_2\text{O}_6)_3]$, deren Unbeständigkeit in wäßriger Lösung auf das Ausfallen des kolloiden Vanadinpentoxyds zurückzuführen ist.

Überführungsversuche zeigten das gleiche Bild eines vollständig dissoziierten Anions. Unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz wandert lediglich das PO_4''' -ion, Kieselsäure bleibt nahezu unbewegt.

Versuchsdaten: Zur Überführung wurden 300 cm³ einer 1%igen Lösung in Eiswasser bei 0° bei 60 Volt und 27 Milliampere elektrolysiert. Der Elektrolyt enthielt in 25 cm³:

	SiO_2	P_2O_5
vor dem Versuch	31,5 mg	172,8 mg
nach 5 Stunden 45 Minuten		
Anolyt	31,0 „	185,3 „
Katholyt	29,5 „	159,4 „

3. Darstellung eines Alkalisalzes der Silicophosphorsäure aus dem Schmelzfluß.

Da wie schon erwähnt die Darstellung von Salzen aus wäßriger Lösung infolge der Unbeständigkeit der freien Säure bei Anwesenheit von Wasser fehlschlagen mußte, eine solche aber zwecks Ermittlung der für die Konstitutionsfrage äußerst wichtigen Basizität dringend erwünscht schien, wurde der Teil des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, welcher für das vorliegende Problem Interesse besaß, mittels thermischer Analyse aufgenommen.

Die nachstehende Tabelle 1 enthält die Daten von fünf Schmelzen, deren Zusammensetzung durch Erschmelzen der in Spalte 3 genannten Komponenten erreicht wurde. Man sieht, daß bei einer Mischung entsprechend der Formel $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ eine einheitliche Schmelze mit einem Schmelzpunktsmaximum bei 961° zustande kommt. Diese erweist sich (im Gegensatz zu den übrigen Schmelzen) auch im Dünnschliff als homogen, entspricht also einer Verbindung, welche als das Natriumsalz der Silicophosphorsäure $\text{Na}_8[\text{Si}(\text{PO}_4)_4]$ zu bezeichnen ist. Hiermit ist bewiesen, daß unsere Heteropolysäure achtbasisch ist.

Tabelle 1.

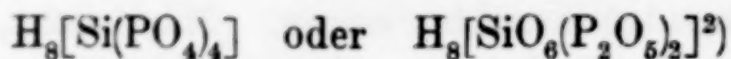
Nummer	Molare Zusammensetzung	Komponenten	Kristallisations- temperatur	
			primär in $^\circ$	sekundär in $^\circ$
1	3,5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	$4\text{NaPO}_3 + \text{SiO}_2 + 1,5\text{Na}_2\text{CO}_3$	893	—
2	3,75 „ „ „	$4\text{NaPO}_3 + \text{SiO}_2 + 1,76\text{Na}_2\text{CO}_3$	949	785
3	4,0 „ „ „	$2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2$	961	—
4	4,25 „ „ „	$2\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2 + 0,25\text{Na}_2\text{CO}_3$	941	893
5	4,50 „ „ „	$2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2 + 0,5\text{Na}_2\text{CO}_3$	912	882

4. Versuche zur Darstellung einer Silicoarsensäure.

Nachdem die Versuchsergebnisse die eingangs gemachte Annahme, daß die Verbindung $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ als Heteropolysäure des Siliciums aufgefaßt werden kann bestätigt hatten, lag es nahe, auch die Arsensäure, welche der Phosphorsäure ja in jeder Beziehung nahe steht auf ihre Fähigkeit zur Bildung einer analogen Komplexsäure zu prüfen.

Folgende Versuchsreihen wurden durchgeführt: Erhitzen einer Mischung von Kieselsäuregel mit Arsenpentoxyd auf 200° unter normalem Druck, im Bombenrohr und schließlich im Autoklaven bei 400° . Das Ergebnis war in jedem Fall negativ. Ausgehend von Natriumsilicat und Natriumarsenat wurde ferner versucht, aus der wäßrigen Lösung sowohl unter normalem Druck, wie auch in einer Stahlbombe im Sinne einer hydrothermalen Synthese zu einem Alkalisalz der gesuchten Komplexsäure zu gelangen. Aber auch in diesen Fällen war niemals eine Andeutung des erhofften Reaktionsverlaufs zu bemerken. Wir glauben uns daher zu dem Schluß berechtigt, daß dem Arsen die Fähigkeit zur Bildung einer Silicoarsensäure abgeht.

Der Silicophosphorsäure wird man in Analogie mit den bereits bekannten Heteropolysäuren¹⁾ Konstitutionsformeln wie



zuerteilen, sie also ebenso wie jene von der hypothetischen Hexaoxokieselsäure $\text{H}_8[\text{SiO}_6]$ ableiten. Vergleicht man die Beständigkeit der Komplexkerne gegenüber hydrolytischen Einflüssen, so ergibt sich, daß diese in der Reihenfolge Silico-phosphorsäure, -molybdänsäure, -wolframsäure zunimmt, offenbar also eine Funktion der Elektroaffinität der Liganden in dem Sinne ist, daß die Stabilität um so größer wird, je schwächer die in den Komplex tretende Säure ist.

Meinen Assistenten Dr. H. WEISS und Dr. H. HOEK danke ich für ihre Mitarbeit bei der vorliegenden Untersuchung.

¹⁾ Vgl. die Zusammenstellung der Heteropolysäuren des Siliciums von A. ROSENHEIM in ABBEGG's Handbuch IV, 1 S. 1040.

²⁾ Im Sinne der Formulierung von P. PFEIFFER, Z. anorg. u. allg. Chem. 105 (1919), 20.

Freiburg i. Br., Anorganische Abteilung des Chemischen Universitätslaboratoriums.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1928.

Hydrate von Berylliumhalogeniden.

Von V. ČUPR und H. ŠALANSKÝ.

Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel.

I. Experimenteller und analytischer Teil.

I. Zubereitung reinen Materials.

Beim Studium der Berylliumsalze ist es wichtig, sich für ein geeignetes Verfahren zu entscheiden, das die Herstellung reiner Präparate verbürgt. Wie bekannt, ist es nicht leicht, aus dem Ausgangsmaterial die Aluminium- und Eisensalze auszuscheiden, die es oft begleiten. Zu diesem Zwecke wurde von verschiedenen Autoren eine Reihe von mehr oder weniger passenden Vorschriften ausgearbeitet.¹⁾

Die neueren von ihnen sind:

Die Extraktion von basischem Berylliumacetat durch Chloroform²⁾, Kristallisation³⁾ von basischem Acetat in konzentrierter Essigsäure, Sublimation des letzteren Salzes im Stickstoffstrom⁴⁾, welch letztere Methode im Prinzip die einfachste und beste ist.

Bei der Reinigung des Ausgangsmaterials wurde nicht nur darauf Bedacht genommen, daß die einzelnen Operationen wirksam seien und möglichst einfach, damit man nicht mit voluminösem Niederschlag arbeiten muß, sondern auch darauf, daß die hierbei verwendeten Materialien sich gut reinigen ließen. Ebenso wichtig ist das Erfordernis, eine größere Menge des Ausgangsmaterials verarbeiten zu können.

Das Verfahren⁵⁾ besteht in der Darstellung von Tetrahydrat des Berylliumsulfats, seiner Umkristallisierung und Überführung in basisches Berylliumacetat, das nachher einige Male der Sublimation

¹⁾ J. W. MELLOR, A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. IV. 209, führt über 20 Trennungsmethoden des Be von Al und Fe an.

²⁾ HABER und VAN OORDT, Z. anorg. Chem. 40 (1904), 465.

³⁾ URBAIN und LACOMBE, Compt. rend. 133 (1901), 874.

⁴⁾ URBAIN und LACOMBE, l. c.

⁵⁾ Ausgearbeitet von V. ČUPR.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 176.

unterworfen und nach Bedarf durch verschiedene Säuren verseift wird. Das Ausgangsmaterial bildete das Berylliumnitrat¹⁾, dessen Lösung nach Hinzufügung von Schwefelsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad erwärmt wurde, damit die durch Zersetzung entstandene Salpetersäure sich verflüchtigen konnte. Zur Entfernung der restlichen Salpetersäure bewährte es sich, der erwärmten Lösung aufeinanderfolgend kleine Mengen von Äthylalkohol beizufügen, welcher die durch Abdampfen nicht völlig beseitigte Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure reduziert²⁾ und leicht und rasch völlig entfernt. Nach Abdampfen kristallisiert aus der auf dem sich abkühlenden Wasserbade belassenen Lösung $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dessen Kristalle nach Entfernung der Mutterlauge mittels Zentrifuge zweimal aus dem durch Schwefelsäure angesäuerten Wasser umkristallisiert wurden. Die Kristallisation des Berylliumsulfats aus der angesäuerten Lösung kann man — wie die Vorversuche gezeigt haben³⁾ — als geeigneten Weg zur Entfernung des Aluminiums oder Eisensulfats ansehen, besonders dann, wenn man zur Trennung der Mutterlauge die Zentrifuge benützt. Auf diesen Umstand machte bereits WIRTH⁴⁾ aufmerksam in seinen Abhandlungen über die Löslichkeit des Beryllium-Aluminium — und Eisensulfats in Schwefelsäurelösungen. Trotzdem in neuerer Zeit die Löslichkeit des $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Schwefelsäurelösungen BRITTON⁵⁾ größer fand als sie WIRTH angibt, bleibt diese Bedingung für die Trennung des Berylliums und Aluminiums bzw. Eisens, wie aus den Daten für die Löslichkeit der entsprechenden Sulfate ersichtlich ist, aufrecht:

100 g 17%ige H_2SO_4 löst bei 25°

25,50 g BeSO_4 (BRITTON),

36,63 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (WIRTH⁶⁾),

33,45 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (WIRTH).

Es handelt sich nun darum, das auf diese Weise hergestellte $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf dem einfachsten Weg in das basische Beryllium-

¹⁾ Beryllium nitricum puriss. Dr. RICHARD STHAMER, Hamburg. Als Beimengungen wurden Aluminium- und Eisennitrat nachgewiesen.

²⁾ Nach Hinzufügen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ entwickeln sich lebhaft NO_2 -Dämpfe; dies hörte auf, sobald die gesamte Salpetersäure aus der Lösung entfernt war.

³⁾ Ist verlässlicher als die bekannte Ammoniumcarbonatmethode. [C. A. JOY, Amer. Journ. Chem. (2) 36 (1863), 83], welche wohl für kleinere Mengen, wenn man vorsichtig vorgeht, geeignet ist, aber für größere Mengen oft versagt.

⁴⁾ WIRTH, Z. anorg. Chem. 79 (1913), 357.

⁵⁾ BRITTON, Journ. Chem. Soc. 119 (1921), 1967.

⁶⁾ WIRTH, Nach der Umrechnung.

acetat überzuführen. Um dies zu erreichen, schien es am bequemsten, die Berylliumsulfatlösung durch genügende Menge Bariumacetat zu fällen und nach Filtration des Bariumsulfats und Hinzufügung von Essigsäure die entstandene Lösung abzdampfen. Dabei ist es aber unangenehm, daß das entstehende Bariumsulfat allzu feinkörnig ist und sich also zu langsam absetzt, was einerseits die Möglichkeit ausschließt, eine größere Menge zu verarbeiten, andererseits den ganzen Verlauf der Reinigung aufhält. Es hilft weder Fällen in Wärme noch Stehenlassen in Wärme, ja nicht einmal das analoge Verfahren, wie es F. L. HAHN¹⁾ bei Bestimmung von Schwefelsäure in der Form von Bariumsulfat, d. i. bei gleichzeitigem Hinzutropfen einer Lösung von Bariumacetat und Berylliumsulfat in verdünnte Essigsäurelösung angibt. Das Bariumsulfat ist selbst in diesem Falle so feinkörnig, daß es sogar durch einen gehärteten Filter hindurchgeht, und die Filtration durch die Asbestwatte ist überaus langwierig. Ein befriedigendes Resultat ist auch nicht auf die folgende Weise erreichbar: Eine Lösung von Berylliumsulfat und Natriumacetat wurde, eventuell nach Ansäuern durch Essigsäure, abgedampft. Die Ausscheidung des basischen Berylliumacetats findet in unmerklichem Maße statt; beide Salze kristallisieren gesondert aus. Oder: Eine Lösung von Berylliumsulfat wurde durch Natriumcarbonat bzw. Natriumhydroxyd gefällt (MERCK, Präp. p. a.) und das ausgefällte Berylliumhydroxyd wurde ohne Filtration im Überschuß von Essigsäure gelöst, aus dem Abdampfrückstand dieser Lösung wurden die alkalischen Salze durch Auswaschen mit einer kleinen Wassermenge entfernt. Die Ausbeute an basischem Berylliumacetat war besser als im vorhergehenden Fall, jedoch immerhin klein, bloß etwa 20%. Verwendet man anstatt Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd Ammoniak, so entsteht beim Abdampfen eine nicht trocknende, viscose Masse. Die kleine Ausbeute in diesem Fall ist durch die Lösungswirkung des Natriumsulfats beim Abdampfen erklärlich.

Es bleibt also nichts anderes übrig, als die Überführung des Berylliumsulfats in basisches Acetat indirekt über Berylliumhydroxyd zu verwirklichen, und zwar auf folgende Art: Die konzentrierte Lösung von Berylliumsulfat wird in einer Platinschale durch Ammoniak gefällt und der entstandene dünne Brei wird ohne Filtration auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft. Nach Austrocknung

¹⁾ F. L. HAHN, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1922), 257.

bei 130° und Zerreibung dekantiert man das so entstandene Pulver von Berylliumhydroxyd und wäscht es alsdann auf dem Filter mit heißem Wasser aus. Die Entfernung der Ammoniumsalze ist auf diesem Wege zwar nicht vollständig, ist aber bequemer als das Waschen des voluminösen Niederschlags von Berylliumhydroxyd, welches auch, wie bekannt, nicht zu dem ammoniumsalzfreien Berylliumhydroxyd führt. Die restlichen Spuren von Ammoniumsalzen entfernt man dann völlig durch die nachfolgende Sublimation des basischen Berylliumacetats. Das neuerlich getrocknete Berylliumhydroxyd löst sich leicht in konzentrierter Essigsäure, und diese Lösung bietet nach Abdampfen das basische Acetat in nahezu theoretischer Ausbeute.

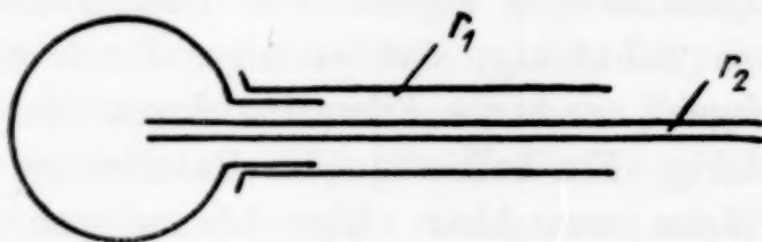


Fig. 1.

Daraufhin wurde zur Sublimation des basischen Acetats geschritten; sie wurde im Stickstoffstrom in einer einfachen Apparatur (Fig. 1) durchgeführt, welche aus dem weithalsigen Kolben ($\frac{3}{4}$ Liter) aus Jenaer Glas und der anliegenden weiten Röhre r_1 , 5 cm breit und 50–60 cm lang, bestand. Den Kolben selbst füllt man mit dem zur Sublimation bestimmten basischen Berylliumacetat. Stickstoff, der Bombe entnommen, in der Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, wird in den Kolben durch die schmale Röhre r_2 geführt, und nachdem die im Kolben enthaltene Luft hinausgedrängt worden ist, wird der Kolben mäßig direkt auf dem Netz oder im Sandbad erhitzt. Das Acetat schmilzt und seine Dämpfe schlagen sich in der anliegenden kühlen Röhre nieder. Auf diese Weise kann man ohne Schwierigkeiten in kurzer Zeit sogar eine größere Menge Berylliumacetat umsublimieren, und so kann man also dieser wirksamen und einfachen Operation den Vorzug geben, gegenüber der weniger bequemen Kristallisation des Acetats aus konzentrierter Essigsäure oder Chloroform.

Die weiteren Versuche haben gezeigt, daß basisches Berylliumacetat durch Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure verhältnismäßig leicht zersetzt wird, und man kann auf diese Art vom Acetat zu Lösungen von Berylliumchlorid,

Berylliumbromid und Berylliumjodid übergehen. Diese Zersetzung läßt sich in der Quarzschale durch Erhitzung mit überschüssiger Säure bewerkstelligen, wobei die Schale einige Male nach Abdampfen nachzufüllen ist, damit die Zersetzung eine vollständige wird. Erhitzen kann man direkt und zwar anfangs, nach Entfernung des größeren Teils Essigsäure, mäßig, sodann bis zur sirupähnlichen Konsistenz der Lösung, stärker. Dabei ist aufzupassen, daß an den Schalenwänden die Lösung nicht in schwer lösliches Berylliumoxyd zersetzt werde. Das so dargestellte Berylliumacetat war, wie die Versuche gezeigt haben, frei von Aluminium- und Eisenverbindungen. Auf Aluminiumverbindungen wurde nach A. STOCK¹⁾ und auf Eisenverbindungen nach WILLSTÄTTER geprüft.²⁾

2. Hydrate der Berylliumhalogenide.

a) $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$.

Den eigentlichen Zweck der vorliegenden Arbeit bildete die Darstellung der Hydrate der Berylliumhalogenide, welche bis heute noch nicht gründlicher studiert wurden, obwohl das wasserfreie Berylliumchlorid³⁾, -bromid⁴⁾ und -jodid⁵⁾ vor langer Zeit dargestellt wurden. Die erste Bemerkung über das Tetrahydrat des Berylliumchlorids enthält die Abhandlung von AWDEJEV.⁶⁾ Die Ergebnisse der Analyse sind in seiner Arbeit nicht enthalten, bloß die Formel $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ferner führt ATTERBERG⁷⁾ das Tetrahydrat des Berylliumchlorids nebst einigen basischen Chloriden an. PARSONS⁸⁾ hegte jedoch viel später Bedenken bezüglich der Existenz dieses Hydrats, welche durch den Umstand, daß aus der wäßrigen Lösung erwähnten Hydrats bei Erwärmung basisches Chlorid ohne irgendwelche bestimmte chemische Zusammensetzung resultierte, gestützt wurde.

Zur Darstellung des Hydrats von Berylliumchlorid wurde Berylliumoxyd in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und nach Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure einige Male stets von neuem abgedampft, bis eine gänzlich klare Lösung resultierte, welche

¹⁾ A. STOCK, Ber. 58 (1925), 1571.

²⁾ WILLSTÄTTER, Ber. 53 (1920), 1152.

³⁾ WÖHLER, l. c.

⁴⁾ WÖHLER, l. c.

⁵⁾ WÖHLER, l. c.

⁶⁾ AWDEJEV, Pogg. Ann. 56 (1842), 101.

⁷⁾ ATTERBERG, J. B. (1873), 257.

⁸⁾ PARSONS, Z. anorg. Chem. 42 (1904), 250.

schließlich überschüssige Chlorwasserstoffsäure enthielt. Im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure erwachsen aus der Lösung, je nach der Konzentration, nach einigen Wochen Kristalle des Tetrahydrats von Berylliumchlorid. Durch direktes Abdampfen läßt sich die Lösung nicht allzu stark konzentrieren; als Folge der Hydrolyse entweicht nämlich viel Chlorwasserstoff, der in Form von Chlorwasserstoffsäure zugeführt werden muß, wodurch neuerdings eine starke Verdünnung der Lösung eintritt. Der Überschuß an Chlorwasserstoffsäure übt auf die Kristallisation des Tetrahydrats von Berylliumchlorid eine günstige Wirkung aus, was zu der Idee führte, ihre Kriställchen durch Einführung von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung auszuscheiden. Eine ähnliche Darstellung betrifft das $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.¹⁾

Bei diesen Versuchen wurde die Lösung ohne Rücksichtnahme auf den Chlorwasserstoffverlust derart konzentriert, daß sie völlig dickflüssig wurde, und in diese sichtlich basische Lösung wurde in einem weiten Probeglas, das mit Zu- und Abführungsrohr versehen war, ein starker Strom trockenen Chlorwasserstoffs bis zum gänzlichen Erkalten eingeführt.

Die so ausgeschiedenen Kristalle, welche die Gestalt kurzer Säulchen besitzen, lassen sich von der Mutterlauge schwer lostrennen und es wurde deswegen diese Ausscheidung anders ausgenützt. Die von der Mutterlauge teilweise befreiten Kriställchen wurden durch mäßiges Erhitzen in der erforderlichen konzentrierten Chlorwasserstoffsäure gelöst und diese Lösung der Kristallisation über Schwefelsäure unterworfen. Dadurch erfuhr die Kristallisationsdauer eine wesentliche Verkürzung, weil es solcherart möglich ist, eine fast gesättigte Lösung herzustellen, aus der sich große Kristalle des Tetrahydrats von Berylliumchlorid binnen einigen Tagen bilden. Die entstandenen Kristalle wurden folgendermaßen analysiert: In ein, teilweise mit Wasser gefülltes, tariertes Wägegglas wurden zwischen Filtrierpapier rasch abgetrocknete Kriställchen abgewogen. Das Abwägen ins Wasser geschah deswegen, weil bei gewöhnlicher Temperatur der Chlorwasserstoff entweicht (vgl. weiter unten). In verdünnter Probe wurde Chlor gravimetrisch bestimmt. Bei Bestimmung des Berylliumgehalts ging man so vor: Die Probe wurde im teilweise mit Wasser gefüllten und im großen Wägegglas untergebrachten Platintiegel abgewogen. Zum Tiegelinhalt wurde sodann Ammoniak

¹⁾ BORSBACH, Ber. 23 (1890), 440.

zugegeben, das das Berylliumhydroxyd fällte. Wasser und überschüssiges Ammoniak wurden langsam abgedampft, die Ammoniumsalze durch mäßiges Erhitzen entfernt und der Abdampfrückstand im elektrischen Ofen bis auf konstantes Gewicht geglüht (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Nummer der Probe	Abgewogene Menge der Probe	Gefunden		Ungerechnet auf		Durch Rechnung gefunden H_2O %	Theoretische Zusammensetzung von $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$		
		BeO in g	AgCl in g	Be in %	Cl in %		Be in %	Cl in %	H_2O in %
1	0,4898	0,0803		5,91		47,74	5,93	46,66	47,71
2	0,1733		0,3247		46,35				
3	0,5876	0,0971		5,95		47,60			
4	0,1029		0,1934		46,45				

Eine auffällige Eigenschaft ist seine Unbeständigkeit; schon bei Berührung mit feuchter Luft zerfließt es rasch, wobei aber, wie durch unsere Versuche festgestellt wurde, schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoff entweicht. Ein Versuch, der diese Zersetzung beweisen soll, ist leicht durchführbar: In ein weites, mit gut eingeschliffenem Glasstopfen versehenes Wägegglas, das am Boden Silbernitratlösung enthält, legten wir ein kleines Gefäß mit größerem, durchsichtigen Tetrahydratkristall ein. Der Kristall wurde zwischen Filtrierpapier getrocknet. Kurze Zeit nach Abschließung des Wägeglasses macht sich eine Trübung des Silberchlorids bemerkbar, welches aus dem Chlorwasserstoff entstanden war, der dem Kristall entwich. Diese Trübung läßt sich besonders gut an den Wänden des Wägeglasses verfolgen, und es ist interessant, daß auch nach dem Zerfließen des Kristalls in klare Lösung dieser Chlorwasserstoff entweicht. Daß es sich nicht um eventuell in den Kristallen eingeschlossenen Chlorwasserstoff handeln kann, geht aus den Analysen hervor, welche für $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ durchwegs einen kleineren Chlorgehalt ergeben (vgl. Tabelle 1).

Die gleiche Erscheinung ist bei wasserfreien Chloriden keine Seltenheit, hier handelt es sich jedoch um das Hydrat. Die Erklärung¹⁾ muß in seiner großen Hygroskopizität und Löslichkeit gesucht werden und in der bekannten Tatsache, daß die Berylliumsalze stark hydrolysiert sind. Ebenso spricht ein weiterer Versuch dafür, wonach ein großer Kristall des Tetrahydrats von Berylliumchlorid, gut zwischen Filtrierpapier abgetrocknet, in einen kleinen

¹⁾ Versuche in dieser Hinsicht werden fortgesetzt.

Tiegel eingelegt wurde und der letztere in ein Gefäß mit Phosphor-pentoxyd kam. Wird durch das, diesem Zwecke besonders angepaßte Gefäß reine trockene Luft hindurchgetrieben, so wird die hinter dem Gefäße sich befindende Silbernitratlösung keineswegs getrübt und enthält also keinen Chlorwasserstoff. Wird dagegen reine feuchte Luft hindurchgetrieben, so entsteht sofort eine Trübung als Beweis, daß ein Verlust an Chlorwasserstoff aus dem Kristalle des Tetrahydrats von Berylliumchlorid lediglich durch Feuchtigkeitwirkung entsteht. Ferner wurde auch die Chlorwasserstoffmenge bestimmt, welche beim Zerfließen des Kristalls über Silbernitratlösung im Wägegglas entstanden war, und zwar durch Wägung des resultierenden Silberchlorids. Beim Abwägen von 0,2542 g $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ wurde 0,0173 g AgCl gefunden, was 0,0043 g HCl entspricht, oder: beim Zerfließen entweichen 3,64 % der gesamten Chlormenge.

b) $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}_2$.

Über Hydrate von Berylliumbromid finden wir in der Literatur keine Angaben. BERTHELOT¹⁾ erhielt zwar durch Abdampfen der wäßrigen Lösung wasserfreien Berylliumbromids Kristalle, führte aber ihre Analyse nicht durch. ATTERBERG²⁾ erhielt jedoch bei Wiederholung desselben Versuchs keine Kristalle. Es gelang uns, wie später geschildert wird, das Tetrahydrat von Berylliumbromid auf ähnlichem Wege wie beim Tetrahydrat von Berylliumchlorid darzustellen. Die basische Lösung wurde durch Verseifung basischen Berylliumacetats mittels Bromwasserstoffsäure gewonnen. Durch Einführung von Bromwasserstoff in diese dickflüssige basische Lösung entstehen durchsichtige, feine, säulenförmige Kriställchen, ihrem Aussehen nach sehr ähnlich den Kristallen des Tetrahydrats von Berylliumchlorid. Die auffällige Ähnlichkeit³⁾ der Kriställchen läßt darauf schließen, daß es sich um das Tetrahydrat des Berylliumbromids handelt, was auch durch die Analyse bestätigt wurde (vgl. Tabelle 2). Um zu größeren Kristallen zu gelangen, wurden die auf obenerwähnte Weise erhaltenen Kriställchen in Bromwasserstoffsäure aufgelöst und der Kristallisation über Phosphor-pentoxyd oder Schwefelsäure überlassen.

¹⁾ BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. 44 (1830), 394.

²⁾ ATTERBERG, J. B. (1873), 257; Bull. Soc. Chim. (2) 19, 497.

³⁾ Vgl. Fig. 2 (Tafel 1). Bei dieser photographischen Aufnahme, die unmittelbar nach der Darstellung beider Hydrate gemacht wurde, befanden sich die Kristalle an der inneren Wand der Küvette.

Tabelle 2.

Nummer der Probe	Ab- gewogene Menge der Probe	Gefunden		Ungerechnet auf		Durch Rechnung gefunden H ₂ O in %	Theoretische Zusammen- setzung von [Be(H ₂ O) ₄]Br ₂		
		BeO in g	AgBr in g	Be in %	Br in %		Be in %	Br in %	H ₂ O in %
1	0,1376		0,2131		65,90	30,26	3,74	66,34	29,92
2	0,1886	0,0201		3,84					
3	0,1288		0,1987		65,65	30,54			
4	0,2032	0,0215		3,81					

Die Eigenschaften des Tetrahydrats von Berylliumbromid sind im großen und ganzen ähnlich jenen des Tetrahydrats von Berylliumchlorid. Es ist stark hygroskopisch, in feuchter Luft zerfließt es. In Wasser löst es sich überaus leicht. Interessant ist es, daß beim Zerfließen des Tetrahydrats von Berylliumbromid kein Bromwasserstoff entweicht. Dieses Verhalten des [Be(H₂O)₄]Br₂, verschieden vom Verhalten des analogen Chlorids, läßt sich durch größere Löslichkeit von Bromwasserstoff in der entstehenden wäßrigen Lösung erklären.

c) Versuche, bezweckend die Darstellung des analogen Hydrats von Berylliumjodid.

Die weiteren Versuche zielten auf die Darstellung des analogen Hydrats von Berylliumjodid ab. Aus den bei der Präparation der vorangegangenen Salze geschöpften Erfahrungen konnte man schließen, daß diese Darstellung gleichfalls schwierig sein würde. Das Verfahren war das gleiche wie in den früheren Fällen. Zur Gewinnung der erforderlichen basischen Berylliumjodidlösung wurde basisches Berylliumacetat durch Jodwasserstoffsäure verseift. Diese Lösung mußte in erheblichem Maße konzentriert werden, denn aus den wenig abgedampften Lösungen schied sich durch Einführung von Jodwasserstoff nichts aus. Die Konzentration wurde am Luftbad vorsichtig durchgeführt, damit die Lösung an den Wänden der Quarzschale nicht zersetzt wurde und so kein in Jodwasserstoff schwer lösliches Berylliumoxyd entstand. Erst nach starker Konzentration und Einführung starken Stromes von Jodwasserstoff wurde die Lösung breiig. Im Mikroskop wurden keine Kristalle beobachtet. Die Analyse dieses Produktes bot große Schwierigkeiten, denn an der Luft zerfloß es sogleich nach Entfernung der Mutterlauge. Obwohl diese Versuche oftmals wiederholt wurden, hatten sie keineswegs das gewünschte Ergebnis. Ebenso hatte die über Phosphor-

pentoxyd ausgeführte Kristallisation des oben erwähnten, in überschüssiger Jodwasserstoffsäure aufgelösten breiigen Produktes kein positives Resultat. Der Exsikkator füllte sich mit Jodwasserstoffdampf und nach längerer Zeit verblieb eine Masse von nicht konstanter Zusammensetzung (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 3.

Nummer der Probe	Abgewogene Menge der Probe	Gefunden		Umgerechnet auf		Durch Rechnung gefunden H ₂ O in %	Theoretische Zusammensetzung von [Be(H ₂ O) ₄]J ₂		
		BeO in g	AgJ in g	Be in %	J in %		Be in %	J in %	H ₂ O in %
1	0,1536	0,0162		3,80		30,12	2,69	75,79	21,52
2	0,0729		0,0888		65,69				
3	0,6370	0,0812		4,59					

II. Verbindungen der Berylliumhalogenide mit Wasser und Äthyläther.

a) [Be(H₂O)₃(C₂H₅)₂O]Cl₂.

PARSONS (l. c.) erwähnt in seiner Abhandlung über die Bestimmung des Atomgewichtes des Berylliums eine Verbindung, die Berylliumchlorid, Wasser, Äther und Chlorwasserstoff enthält, welche er durch Zusammenmischung der Lösungen von Berylliumchlorid in Wasser und in Äther erhielt.

Tabelle 4.

Nr. der Probe	Abgewogene Menge der Probe	Gefunden			Umgerechnet auf			Durch Rechnung gefunden H ₂ O in %
		BeO in g	AgCl in g	(C ₂ H ₅) ₂ O in g	Be in %	Cl in %	(C ₂ H ₅) ₂ O in %	
1	0,0687		0,0939			33,81		27,99
2	0,3160	0,0363			4,14			
3	0,6391			0,2177			34,06	
4	0,1461		0,1965			33,27		

Theoretische Zusammensetzung [Be(H₂O)₃(C₂H₅)₂O]Cl₂.

Be in %	Cl in %	(C ₂ H ₅) ₂ O in %	H ₂ O in %
4,34	34,09	35,60	25,97

PARSONS benutzte diese Verbindung zur Vorreinigung des Ausgangsmaterials des Berylliums. Er analysierte sie aber nicht. Später stellten K. MIELEITNER und H. STEINMETZ¹⁾ auf ähnliche Weise die gleiche Verbindung dar und unterzogen sie der Analyse,

¹⁾ K. MIELEITNER und H. STEINMETZ, Z. anorg. Chem. 80 (1913), 71.

wobei sie jedoch Resultate fanden, die dem Tetrahydrat des Berylliumchlorids entsprachen. Eine gefundene geringe Menge von Äthyläther (0,33 %) sahen sie als mechanische Beimengung an. Die Angaben von MIELEITNER und STEINMETZ kamen uns unwahrscheinlich vor, falls man die große Löslichkeit des Tetrahydrats von Berylliumchlorid in Wasser in Erwägung zieht. Deshalb bereiteten wir nochmals jene Verbindung, und zwar durch Einführung von gasförmigem Chlorwasserstoff in die Suspension von Berylliumhydroxyd in Äther und wenig Wasser; nach vollständiger Auflösung des Berylliumhydroxyds bildet sich eine wäßrige und ätherische Schicht und bei weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff entstehen zarte, nadelförmige Kristalle, wobei die Wasserschicht teilweise schwindet. Die Ausscheidung der Nadeln tritt manchmal erst nach längerem Stehen ein. Dieselben nadelförmigen Kristalle wurden erhalten durch Mischung von Lösungen des Tetrahydrats von Berylliumchlorid in ausreichender Wassermenge mit Äther, bei Einleitung von Chlorwasserstoff, dessen Überschuß die Kristallbildung fördert. Aus den durch Filtrierpapier getrockneten Kristallen entweicht Chlorwasserstoff und Äther, wobei die Kristalle zerfließen. Aus diesem Verhalten läßt sich schließen, daß es sich wirklich um die gleiche Verbindung handelt, welche PARSONS erwähnt, denn ihre Darstellung auf unsere Art stimmt im Grunde mit seinem Verfahren überein. Zur Analyse wurde die Probe möglichst rasch abgenommen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Das Abwägen wurde ähnlich vorgenommen wie beim Tetrahydrat des Berylliumchlorids, so daß Verluste weder an Äther noch an Chlorwasserstoff entstanden. Die Analyse wurde gleichfalls ähnlich durchgeführt (vgl. Tabelle 4). Schon aus der Bestimmung von Chlor und Beryllium war es möglich, auf die Verbindung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Cl}_2$ zu schließen, also eine dem Tetrahydrat des Berylliumchlorids ähnliche, worin ein Molekül Wasser durch ein Molekül Äther ersetzt war. Ungeachtet der guten Übereinstimmung der Analyse wurde auch die Menge an Äther bestimmt. Eine direkte Bestimmung von Äther ist wegen möglichem Verlust nicht möglich, und man bestimmte also den Äther auf dem Wege, wie in Tabelle 5 angegeben.

Die Probe wurde in ein mit Calciumoxyd (ungefähr 0,90 g Merck-Präp. p. a.) gefülltes tariertes Wägegglas abgewogen, das mit einem dichtschießenden Stopfen versehen war. Nach Abwägung wurde das Wägegglas im Exsikkator über Calciumoxyd geöffnet und zeitweise nach Verschließung gewogen, wodurch man den Verlust an

Tabelle 5.

Zur Bestimmung von Äthyläther in $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Cl}_2$ wurde 0,6391 g der analysierten Substanz abgewogen; Versuch ausgeführt bei 25°.

Während Stunden	Verlust an Äther	
	in g	in %
$\frac{1}{4}$	0,1262	19,74
$\frac{1}{2}$	0,1418	22,18
1	0,1638	25,63
2	0,1892	29,60
4	0,2135	33,40
6	0,2153	33,69
8	0,2165	33,87
12	0,2173	33,98
16	0,2177	34,06

entwichenem Äther feststellte, da sowohl Wasser als auch Chlorwasserstoff an das Calciumoxyd gebunden bleiben. Die Bestimmung des Äthers geschah entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder im Trockenschrank bei 50°. Um einen möglichen Fehler, entstanden durch Absorption von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit der Luft, durch Calciumoxyd zu eliminieren, wurde ein ähnliches Wägegglas bloß mit Calciumoxyd gefüllt, durch welches das vorerwähnte Gefäß

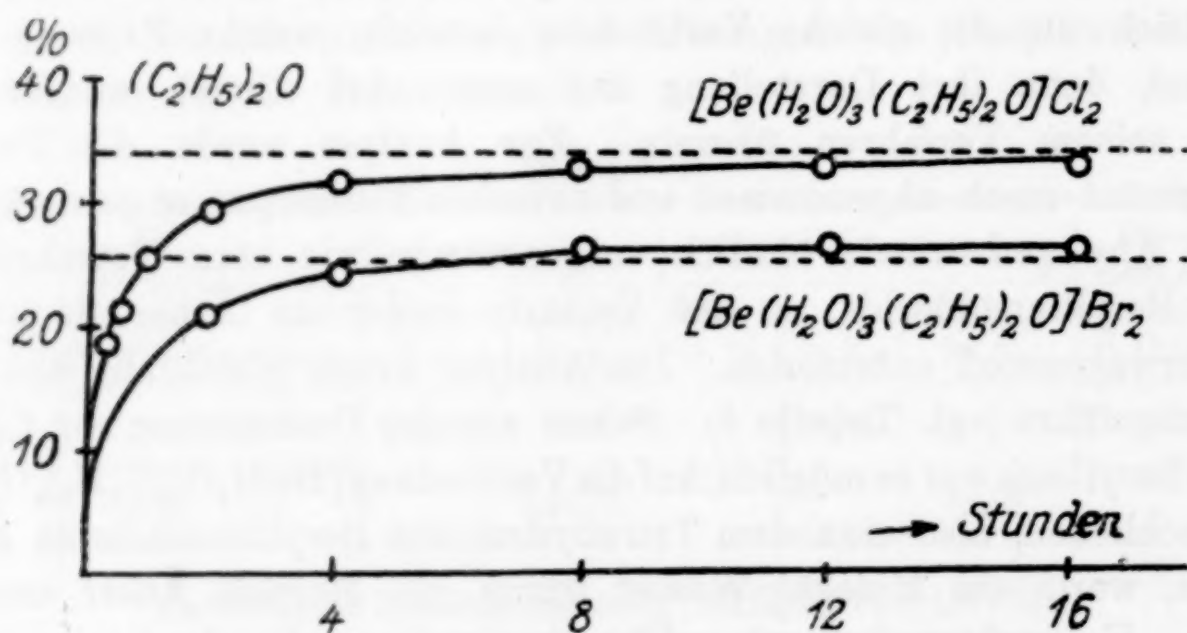


Fig. 3.

auf der Wage ausgeglichen wurde. Diese Ätherbestimmung ist zwar nicht genau, erwies sich jedoch für diesen Zweck als genügend, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist, worin der Verlust an Äther in seinem zeitlichen Verlauf in Prozent aufgetragen ist. (Vgl. Tab. 5.) Die Kurve steigt anfangs rasch auf und verläuft dann nahezu parallel mit der Abszissenachse und schließt sich an die Parallele an, welche in einer, der prozentuellen Menge der Verbindung

$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Cl}_2$ entsprechenden Entfernung von der Abszissenachse geführt ist. Es herrscht also auf Grund des Resultats der Analyse kein Zweifel, daß es sich um die früher erwähnte Verbindung handelt, und es ist klar, daß PARSONS ganz richtig die nadelförmigen Kristalle, welche aus der ätherisch-wäßrigen, mit Berylliumchlorid und Chlorwasserstoff gesättigten Lösung ausgeschieden, als eine Verbindung ansah, die Berylliumchlorid, Äther und Wasser enthielt. Da nun diese Kriställchen, wie schon gesagt wurde, in feuchter Luft Äther und Chlorwasserstoff verlieren, betrachtete PARSONS irrtümlich auch den Chlorwasserstoff als eine Komponente dieser Verbindung. Es ist begreiflich, daß MIELEITNER und STEINMETZ durch langes Stehenlassen und Trocknen dieser Verbindung über Schwefelsäure zum Tetrahydrat des Berylliumchlorids gelangen konnten, denn der Äther entweicht bei gewöhnlicher Temperatur, und aus der entstandenen konzentrierten Lösung kristallisiert das Tetrahydrat des Berylliumchlorids aus. Daß auch der Chlorwasserstoff teilweise entweicht, zeigt ihre Analyse, denn sie fanden 44,42 % Cl. Ähnlich erhielten auch BILTZ und MESSERKNECHT¹⁾ auf diese Weise ein teilweises basisches Produkt: 44,99 % Cl und 6,15 % Be, während die Theorie 46,66 % Cl und 5,93 % Be verlangt.²⁾

Aus den Eigenschaften der beschriebenen Verbindung ist die schon früher erwähnte Unbeständigkeit an der Luft hervorzuheben. In Äther ist sie nahezu unlöslich, denn die Ätherschicht hinterläßt bei ihrer Darstellung nach Abdampfen nur einen unscheinbaren festen Rückstand. In Wasser löst er sich leicht und bildet eine klare Lösung. Die Kristalle sind farblos, durchsichtig und ähneln den Kristallen von Berylliumchlorid bzw. jenen des Tetrahydrats von Berylliumbromid, sind aber länger. Nähert man die Flamme den Kristallen, so entzündet sich der entweichende Äther. In durch Chlorwasserstoff gesättigtem Äther kann man sie längere Zeit aufbewahren.

Die Verbindung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Cl}_2$ ist dadurch interessant, daß sie Wasser und Äthyläther enthält zum Unterschied von der Verbindung $\text{BeCl}_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, die ATTERBERG beschrieb³⁾, und an-

¹⁾ W. BILTZ und MESSERKNECHT, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1925), 152.

²⁾ Die Analyse des von uns dargestellten Tetrahydrats von Berylliumchlorid (vgl. Tabelle 1) ergibt 46,40 % Cl, 5,93 % Be. In Rechnung wurde das Atomgewicht des Be 9,02 genommen. (HÖNIGSCHMIED und BIRCKENBACH, Ber. 55 (1922), 4.

³⁾ ATTERBERG, l. c.

derer Additionsverbindungen des wasserfreien Berylliumchlorids mit organischen Verbindungen, welche FRICKE¹⁾ und seine Mitarbeiter isolierten und die ausschließlich in wasserfreiem Mittel entstehen.

b) $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Br}_2$.

Weitere Versuche zeigten, daß sich auch die Verbindung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Br}_2$ auf ähnliche Weise darstellen läßt, wie das zugehörige Chlorid. Analog wurde auch die Analyse ausgeführt, deren Resultate in Tabelle 6 enthalten sind. Aus der Fig. 3 ist er-

Tabelle 6.

Nr. der Probe	Ab- gewogene Menge der Probe	Gefunden			Umgerechnet auf			Durch Rechnung gefunden H_2O in %
		BeO in g	AgBr in g	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in g	Be in %	Br in %	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in %	
1	0,1160	0,0502	0,1457	0,2438	2,82	53,45	26,12	17,61
2	0,6423							
3	0,9334							
4	0,1101		0,1380					
5	0,4578							

Theoretische Zusammensetzung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Br}_2$.

Be in %	Br in %	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in %	H_2O in %
3,04	53,82	24,94	18,20

Tabelle 7.

Zur Bestimmung von Äthyläther in $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Br}_2$ wurde 0,9334 g der analysierten Substanz abgewogen; Versuch ausgeführt bei 25°.

Während Stunden	Verlust an Äther	
	in g	in %
1/2	0,1126	12,06
1	0,1510	16,17
2	0,2004	21,46
4	0,2220	23,78
8	0,2382	25,51
12	0,2428	26,01
16	0,2438	26,12

sichtlich, daß auch die Bestimmung des Äthers (vgl. Tabelle 7) auf die erwähnte Zusammensetzung hinweist. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit jenen der vorhergehenden Verbindung überein. Sie ist aber weniger beständig, denn in der Mutterlauge

¹⁾ FRICKE, Z. anorg. u. allg. Chem. 146 (1925), 103 und die folgenden Abhandlungen.

zersetzt sie sich nach einigen Tagen, und es entsteht eine Trübung von Berylliumhydroxyd. Deshalb ist es nötig, wenn sie längere Zeit in Äther aufbewahrt werden soll, die Wasserschicht zu entfernen, und zwar durch Auswaschen mit Äther, der mit Bromwasserstoff gesättigt ist. Sie läßt sich aber nicht auf diese Weise dauernd aufbewahren. Die Kristalle sind schwach gelblich und erinnern bezüglich ihrer Gestalt an die vorige Verbindung.

c) $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_2]\text{J}_2$.

Der Vollständigkeit wegen wurden Versuche durchgeführt, um die analoge Verbindung von Berylliumjodid zu isolieren. Es wurde wie bei den früher beschriebenen Bedingungen gearbeitet, und zwar führte man den Jodwasserstoffstrom in ein Gemisch von Äther und basischem Berylliumjodid ein. Bald entstand ein brauner Niederschlag, welcher im Mikroskop kein den früheren Verbindungen ähnliches Aussehen hatte. An der Luft zerfloß er nach Entfernung der Mutterlauge, und in Wasser löste er sich leicht auf. Ihrer Unbeständigkeit und Feinkörnigkeit wegen konnte die Verbindung

Tabelle 8.

Nr. der Probe	Abgewogene Menge der Probe	Gefunden			Umgerechnet auf			Durch Rechnung gefunden H_2O in %
		BeO in g	AgJ in g	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in g	Be in %	J in %	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in %	
1	0,2264		0,2262			54,01		15,79
2	0,1306	0,0071			1,96			
3	0,1298			0,0367			28,24	
4	0,0659		0,0690			56,59		10,23
5	0,3602	0,0225			2,25			
6	0,0472			0,0146			30,93	

Theoretische Zusammensetzung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_2]\text{J}_2$.

Be in %	J in %	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ in %	H_2O in %
2,02	56,78	33,14	8,06

Tabelle 9.

Zur Bestimmung von Äthyläther in $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_2]\text{J}_2$ wurden 0,0472 g der analysierten Substanz abgewogen; Versuch ausgeführt bei 50°.

Während Minuten	Verlust an Äther	
	in g	in %
5	0,0132	27,91
10	0,0138	29,20
20	0,0142	30,10
35	0,0146	30,81

nicht gut von der Mutterlauge abgetrennt werden, und deshalb schwanken auch die Resultate der Analyse (vgl. Tabelle 8 und 9 und Fig. 4), welche in den früheren Fällen vorgenommen wurde, erheblicher. Es handelt sich offenbar um eine Verbindung, welche entgegen den früheren weniger beständig ist und sich bald nach

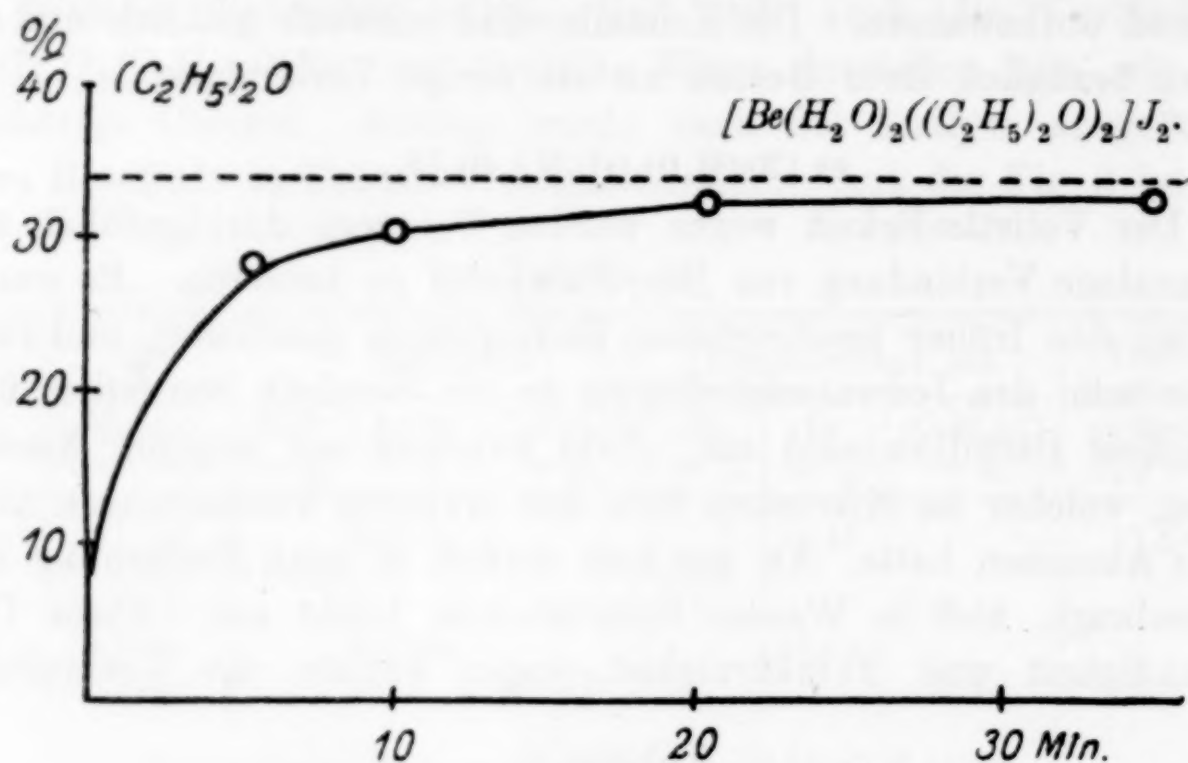


Fig. 4.

ihrer Entstehung zersetzt. Aus den Analysen des Produktes läßt sich schließen, daß der Äther darin als Komponente auftritt und daß es sich wahrscheinlich um die folgende Verbindung handelt: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_2]\text{J}_2$, also eine dem Tetrahydrat des Berylliumjodids ähnliche, worin zwei Moleküle Wasser durch zwei Moleküle Äther ersetzt war.

III. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren zur Reinigung größerer Mengen von Berylliummaterial ausgearbeitet.
2. Es wurde die Darstellung des Tetrahydrats des Berylliumchlorids vervollständigt und seine Analyse durchgeführt.
3. Man fand, daß das Tetrahydrat des Berylliumchlorids in feuchter Luft äußerst unbeständig ist und bei teilweisem Verlust des Chlorwasserstoffs (als Folge der Hydrolyse) zerfließt.
4. Es wurde das Tetrahydrat des Berylliumchlorids dargestellt, seine Analyse durchgeführt und seine Eigenschaften beschrieben. Beim Zerfließen in feuchter Luft entweicht kein Bromwasserstoff.
5. Die Darstellung des analogen Hydrats von Berylliumjodid gelang trotz zahlreicher Versuche nicht.

6. Es wurde die Verbindung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Cl}_2$ analysiert, ihre Eigenschaften beschrieben, besonders die Unbeständigkeit in feuchter Luft bei Abspaltung von Äther und Chlorwasserstoff.

7. Auch die analoge Verbindung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]\text{Br}_2$ wurde dargestellt und analysiert.

8. Die Isolierung der analogen Verbindung gelang nicht. Aus der Analyse der entstandenen Produkte kann man schließen, daß es sich offenbar um die Verbindung $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O})_2]\text{J}_2$ handelt.

Die Autoren erfüllen hiermit die angenehme Pflicht und danken Herrn Prof. Dr. B. KUŽMA für seine wertvollen Ratschläge.

Brünn, Institut für anorganische Chemie an der Masaryk-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1928.

Das Chlorfluorid.

Von OTTO RUFF und ERNST ASCHER,
mit Unterstützung durch die Herren JOSEPH FISCHER u. FRIEDR. LAASS.

Mit 2 Figuren im Text.

Versuche Chlor mit Fluor zu vereinen, sind mehrfach unternommen worden¹⁾, vor allem von MOISSAN und von LEBEAU bei mittleren Temperaturen, von RUFF und ZEDNER bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogens und der flüssigen Luft. Ein Chlorfluorid wurde nicht erhalten; wohl aber beobachteten RUFF und ZEDNER bei der Verdichtung der den Lichtbogen verlassenden Gase in Glasgefäßen eine unerklärliche Braunfärbung des verflüssigten Reaktionsproduktes.²⁾

Die Beobachtung, daß sich das Stickstoff-3-fluorid mit Wasserdampf freiwillig und unter Wärmeentwicklung umsetzt, also eine exotherme Verbindung ist, ließ uns trotz der älteren Versuche mit der Möglichkeit einer exothermen Bildung auch eines Chlorfluorids rechnen³⁾ — und dies um so mehr, als wir eine Steigerung der Wirkung von Fluor durch die Gegenwart von Chlor bei Fluorierungen mehrfach festgestellt hatten. Eine erneute Untersuchung des Verhaltens der beiden Elemente zueinander schien darum geboten.

Chlorwasserstoff und Fluor.

(Gemeinsam mit JOSEPH FISCHER.)

Wir begannen die Untersuchung mit einer solchen von Chlorwasserstoff und Fluor. Die beiden Gase setzen sich, wie bereits MOISSAN festgestellt hat, explosionsartig heftig um zu Fluorwasserstoff und Chlor. Wenn als Zwischenprodukt der Reaktion ein Chlorfluorid möglich war, so konnte man dessen Auftreten nur bei langsamerem Ablauf der Reaktion, d. h. bei möglichst tiefer Temperatur

¹⁾ O. RUFF, Die Chemie des Fluors, S. 112.

²⁾ O. RUFF u. ZEDNER, Ber. 42 (1909), 1037 — sie rührt, wie aus dem Folgenden hervorgeht, von Cl_2O her.

³⁾ Vgl. O. RUFF, l. c., S. 104–105.

und bei Verwendung eines Fluorüberschusses erwarten. Dementsprechend arbeiteten wir wie folgt (Fig. 1).

In dem unten graduierten, in flüssiger Luft gekühlten Gefäß *R* wurde ein bestimmtes Volumen Fluor verdichtet; ihm wurde in kleinen Anteilen so viel reiner Chlorwasserstoff gasförmig durch *A* zugeführt, daß dem Volumen nach auf 0,25 Mol F_2 ungefähr 0,15 Mol HCl kamen.¹⁾ Um eine Verstopfung des Zuleitungsrohres *A* durch festes HCl zu verhindern, war in *A* eine auf ein Glasröhrchen gewickelte Platindrahtspirale befestigt, welche elektrisch geheizt wurde. Beim Eintreten des HCl in die F_2 -Atmosphäre beobachteten wir ein grünes Leuchten; es bildeten sich Nebel und in der Flüssigkeit weiße Flocken, die langsam nach unten sanken. Das Reaktionsgemisch wurde vom HF bei -50° abdestilliert, und das Destillat in einzelne Fraktionen von z. B. -50 bis -80° ; -80 bis -110° ; -110 bis -170° (Außentemperatur) zerlegt. Die Fraktionen wurden wieder vergast und die Gase durch ein Platinrohr²⁾ der Erweiterung eines 10-Kugelrohres zugeführt, das $KJ-Na_2CO_3$ -Lösung enthielt. In der Lösung wurden das ausgeschiedene J titrimetrisch, und nach Entfernung des J' mit Nitrit das Cl' potentiometrisch bestimmt. Das Vorhandensein einer $Cl-F$ -Verbindung mußte sich, da die Gegenwart von HCl überhaupt und diejenige von F_2 in den Fraktionen über -110° durch die Versuchsbedingungen ausgeschlossen war, dadurch verraten, daß der J -Wert größer war als der Cl' -Wert.

In den unter -110° siedenden Anteilen, die auch noch F_2 enthielten, wurden die erwähnten Bestimmungen gelegentlich durch eine solche des F' ergänzt.

Ergebnis: Die Fraktionierung zeigte eindeutig, daß im Destillat neben Cl_2 und F_2 noch eine Fraktion enthalten war, welche die

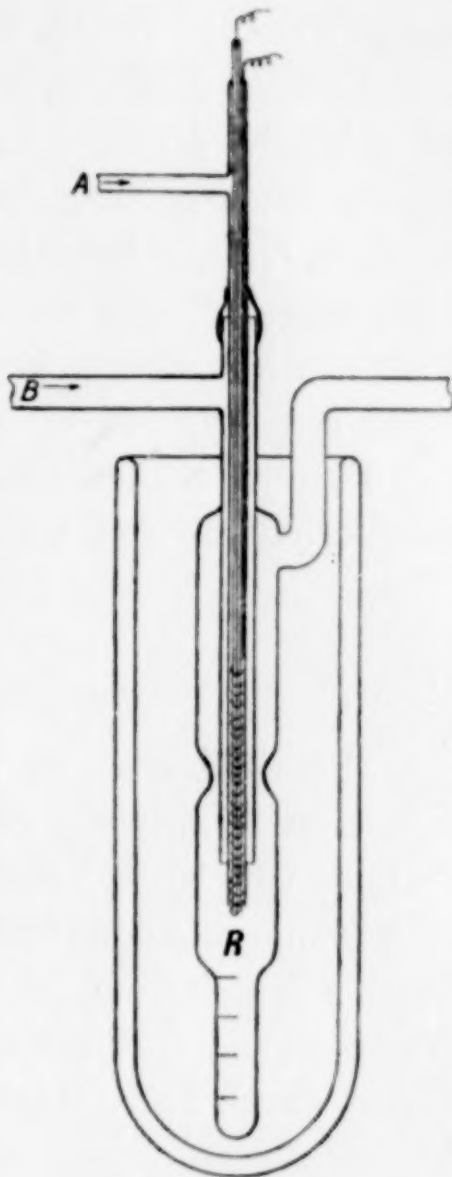


Fig. 1.

¹⁾ Ein erheblicher Überschuß an Fluor war geboten, weil das verflüssigte F_2 stets unbestimmte Mengen O_2 und N_2 enthält.

²⁾ Ein Glasrohr läßt sich für solche Zwecke bei derartigen Fluoriden nie verwenden, da es unter der Wirkung der Feuchtigkeit mit dem Fluorid reagiert.

Siedetemperatur des Fluors erhöhte, und in der Nähe von -100° auch den Jodwert vergrößerte ($\text{Cl}':\text{J} = 1:2,38$). Die Farbe der zwischen -80 und -110° aufgefangenen Fraktion war orange; ihre Menge war aber klein. Das Destillat bestand in der Hauptsache aus elementarem Cl_2 und F_2 neben SiF_4 .

Das Überraschendste war aber eine intensive Grünfärbung der Innenwand des Reaktionsgefäßes, nachdem das Glas mit dem HF reagiert hatte. Durch Spülen mit Wasser wurde sie nicht beseitigt, verschwand aber beim Erwärmen, während eine weiße, abblätternde Haut von Kieselsäure zurückblieb. Ferner zeigten sich an der Wand des Reaktionsgefäßes während der Umsetzung hier und dort rote Flecken, welche beim Erwärmen etwas unter 0° verschwanden, und nach dem heutigen Stand unseres Wissens aus Cl_2O bestanden. Wir schlossen aus diesen Beobachtungen auf die Bildung eines mit Glas leicht reagierenden Chlorfluorids.

Daß der Schluß berechtigt war, zeigte die folgende Untersuchung des Verhaltens von Chlor gegenüber Fluor.

Chlor und Fluor.

(Gemeinsam mit ERNST ASCHER, unter Mitarbeit von FRIEDR. LAASS.)

Die Untersuchung nahm ihren Ausgang von der Beobachtung, daß beim Zumischen von Chlor zu Fluor, das wir bei der Darstellung von RhF_3 nützlich gefunden haben, gelegentlich unerklärbare Explosionen auftraten. Die Bildung eines exothermen Chlorfluorids lag danach im Bereiche der Möglichkeit; trotzdem war der Weg bis zur Gewinnung von praktisch reinem Fluorid noch ein weiter, durch Apparatuschwierigkeiten und Explosionen verschiedener Art erschwerter.

A. Die Darstellung des Chlorfluorids:

I. Versuchsanordnung.¹⁾ Heizbares Reaktionsrohr aus Flußspat oder Quarz, darin ein Flußspatschiffchen mit Rhodium, Reaktionstemperatur etwa 400° . Trocknes Gasmisch von F_2 und Cl_2 im Volumverhältnis 2:1. Reaktionsprodukte aufgefangen in einem Quarz-U-Rohr, das durch Dampf von flüssiger Luft umspült wurde, sowie in mit flüssiger Luft gekühlten Glasgasfallen.

Es traten dauernd Reaktionsfunken in Abständen von etwa 20 Sekunden auf, die von der geheizten Zone ausgingen und durch

¹⁾ Die zahlreichen Einzelversuche wurden der besseren Übersicht wegen in 3 Gruppen (I., II. und III. Versuchsanordnung) zusammengefaßt.

die ganze Apparatur hindurchschlugen; gleichzeitig wurde das Glas verätzt. Im Quarz-U-Rohr wurden einige Kubikzentimeter einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit kondensiert; die Glasfallen enthielten gelbe neben orangeroten Kristallen. Beim Überdestillieren des Produktes des Quarz-U-Rohres in eine Glasfalle wurde eine starke Verätzung des Glases beobachtet. Gleichzeitig traten große Mengen einer rotbraunen Substanz auf. Ähnliche Erscheinungen wurden bei der Fraktionierung der in den Glasfallen aufgefangenen Produkte beobachtet; je länger und je häufiger die Substanz in Gasform mit Glas in Berührung kam, desto rötlicher wurde die Farbe der Kondensate. Zwischendurch wurde des öfteren eine tiefe Rotfärbung des Glases beobachtet, die selbst bei Zimmertemperatur erst nach einigen Stunden einer starken Verätzung Platz machte. Durch wiederholte Fraktionierung in Glasfallen, die durch Normalschliffe miteinander verbunden waren, wurden schließlich mehrere Produkte isoliert, deren Oxydationswert gegen J' und deren Chlorgehalt festgestellt wurden.¹⁾ Es verhielten sich der J' -Wert zum Cl' -Wert in den Fraktionen -125 bis -55° wie $1,1:1$; -55 bis -20° wie $1,9:1$; -20° wie $3,1:1$ und in den zuletzt übergehenden Anteilen wie $3,9:1$. Bei dem Versuche einer Dichtebestimmung mit dieser letzten Fraktion — sie bestand aus einer tiefroten Flüssigkeit — explodierte der Kolben; es handelte sich also in der Hauptsache um Chloroxyde, wahrscheinlich um Cl_2O . Qualitativ konnte in sämtlichen Fraktionen Fluor nachgewiesen werden.

Das Verschwinden des Produktes aus dem Quarz-U-Rohr und die Verätzung des Glases unter Bildung von Chloroxyden ließen die Annahme zu, daß primär gebildetes Chlorfluorid sekundär durch eine Reaktion mit dem Glase zerstört wurde. Es war also notwendig, das primäre Produkt nicht mit Glas in Berührung kommen zu lassen.

Vorher war es jedoch von Wichtigkeit zu wissen, welche Rolle bei der Bildung des Chlorfluorids das Rhodium und die Temperatur spielten. Der Versuch wurde daher in der gleichen Anordnung wie bei I wiederholt, jedoch unter Anwendung eines neuen Flußspatrohres ohne Rhodium. Bei 80° traten wiederum Reaktionsfunken auf, die jedoch nach einiger Zeit aufhörten; dafür wurde an der Vereinigungsstelle von Cl_2 und F_2 eine starke Erhitzung des Glases merkbar, und zwar unabhängig von der Temperatur des

¹⁾ Verfahren vgl. S. 263, Anm.

dahinterliegenden Ofens, die zwischen 100 und 450° geändert wurde. Demnach erfolgte die Verbrennung von Cl_2 in F_2 exotherm, sobald eine gewisse Entzündungstemperatur erreicht war; Rhodium spielte als Katalysator also keine Rolle.

Bei einem weiteren Versuche wurde zur Vereinigung von Cl_2 und F_2 ein T-Stück aus durchsichtigem Quarzrohr verwandt. Es traten wiederum zuerst Funken auf, darauf wurde die Vereinigungsstelle der beiden Gase heiß und im Innern des T-Stückes eine fahle Flamme bemerkbar; je nach den F_2 und Cl_2 -Mengen lag die Flamme bei dem Austritt des F_2 in das Cl_2 oder umgekehrt. Wenn die Flamme durch Störungen im Fluorapparat erloschen war, war sie sofort wieder durch bloßes Erhitzen des Quarz-T-Stückes mit dem Bunsenbrenner zu entzünden. Das Flußspatrohr erwies sich also als unnötig; die Apparatur konnte weiter vereinfacht werden.

II. Versuchsanordnung. Vollkommene Quarzapparatur; Vereinigung der Gase in einem T-Stück, anschließend direkt zwei Quarzfällen bei -100° und -150° ; dahinter, nur um das überschüssige Fluor zu verdichten, zwei Glasfallen bei -185° . Entzündung durch Anheizen des T-Stückes mit dem Bunsenbrenner, Regulierung der Flamme durch geeignete Wahl des Volumverhältnisses $\text{F}_2:\text{Cl}_2$, das ungefähr gleich 10:1 gewählt wurde.¹⁾

Beim Anheizen des T-Stückes wurde wiederum zuerst ein Funke beobachtet, darauf die Flamme an der Vereinigungsstelle, die kontinuierlich fortbrannte, solange die durchgesandten Gasmengen nicht wesentlich geändert wurden. In der auf -100° gekühlten Quarzfalle befand sich nach dem Versuche eine geringe Menge gelbgrüner Flüssigkeit, die sich als Chlor erwies; die auf -150° gekühlte Quarzfalle dagegen enthielt eine große Menge einer gelblichen Flüssigkeit, die in flüssiger Luft zu einer schwach gelblich gefärbten Masse erstarrte. Da Cl_2 bei -150° bereits fest und F_2 bei -185° noch flüssig ist, handelte es sich hier also um ein neues Produkt. Der Schmelzpunkt lag bei -161° , der Siedepunkt bei etwa -103° .

Die Flüssigkeit wurde durch Destillieren gereinigt, indem alles von -150 bis -100° übergehende Gas in einer weiteren Quarzfalle kondensiert wurde. Von dem reinen Produkt wurden einige Analysen gemacht. Es wurden bei einer Probe gefunden: $\text{J}':\text{Cl}' = 1,69:1$.

¹⁾ Weil das Fluor stets Sauerstoff enthält, und weil ein Überschuß von Chlor unter allen Umständen vermieden werden sollte.

Die Substanz war demnach noch nicht einheitlich, was auch einige Dichtebestimmungen erwiesen, die in Gefäßen aus Platin und aus Quarz ausgeführt wurden; sie enthielten neben Chlorfluorid stets Cl_2 , Cl_2O und SiF_4 . Immerhin gelang es durch eine Kombination von Analysenzahlen und Dichtebestimmung, die Zusammensetzung des Gasgemisches wenigstens annähernd festzustellen, wie die folgende Berechnung zeigt.

Quarzdichtekolben.

Volumen des Gases: $185,0 \text{ cm}^3$ bei 0° und 760 mm , d. s. $8,26$ Milli-Mole.

Gewicht des Gases = $0,5152 \text{ g}$.

Molekulargewicht = $62,4$ gef.

Analysenzahlen¹⁾:

J : $13,71$ Milli-Äquivalente

Cl' : $8,50$ „

F' : $8,77$ „

SiO_2 : $98,3 \text{ mg}$

Beim Auspumpen der Reaktions-
flüssigkeit gefunden:

$21,05 \text{ cm}^3$ Restgas

davon: $12,1 \text{ cm}^3$ Luft

$8,95$ „ O_2

bei Zimmertemperatur.

Gewichtsabnahme des Quarz-
kolbens beim Versuch . . . $47,2 \text{ mg}$
Verlust an Fett $\sim 10\%$. . . $4,7$ „

Wirkliche Gew.-Abnahme $42,5 \text{ mg SiO}_2$.

Berechnung.²⁾

1. Annahme: Gewichtsabnahme des Kolbens verursacht erst durch sekundäre Reaktion des Gases mit SiO_2 unter Beihilfe von H_2O nach der Dichtebestimmung.

$98,3 \text{ mg SiO}_2$ gesamt gefunden

$42,5$ „ „ Gewichtsabnahme

$55,8 \text{ mg SiO}_2$, entspr. SiF_4 , von vornherein im Gasgemisch enthalten.

d. s. $0,930$ Milli-Mole $\text{SiF}_4 = 96,8 \text{ mg}$.

$4 \cdot 0,930 = 3,72$ Milli-Äquiv. als SiF_4

$8,77$ „ „ F gesamt

$5,05$ Milli-Äquiv. F als ClF

d. s. $5,05$ Milli-Mole ClF = $275,1 \text{ mg}$

$5,05$ Milli-Äquiv. Cl als ClF

$8,50$ „ „ Cl gesamt

$3,45$ Milli-Äquiv. Cl frei

d. s. $1,725$ Milli-Mole $\text{Cl}_2 = 122,4 \text{ mg}$

¹⁾ Zur Analyse kühlen wir zunächst den Boden der mit Gas gefüllten Dichtekolben in flüssiger Luft, so daß das Gas an ihn anfriert und im Kolben ein Unterdruck entsteht; dann lassen wir die $\text{KJ-Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung langsam einströmen. Wenn die Reaktion beendet ist, bleibt der Kolben 1 Stunde stehen.

²⁾ Sie ist hier ohne die im Restgas gefundene Sauerstoffmenge zu berücksichtigen durchgeführt worden, in der Annahme, daß dieser Sauerstoff erst während der Reaktion des ClF mit der Absorptionsflüssigkeit bzw. dem SiO_2 gebildet wurde.

ferner 12,1 cm³ Luft bei Zimmertemperatur,
d. s. 0,504 Milli-Mole Luft = 14,6 mg

also:	0,930 Milli-Mole	SiF ₄	=	96,8 mg			
	5,05	"	ClF	=	275,1	"	= 10,10 Milli-Äquiv. J
	1,725	"	Cl ₂	=	122,4	"	= 3,45 " J
	0,504	"	Luft	=	14,6	"	
<hr/>							
	8,209 Milli-Mole	ber.	=	508,9 mg	ber.	=	13,55 Milli-Äquiv. J ber.
	8,26	"	gef.	=	515,2	"	gef. = 13,71 " J gef.
<hr/>							
Mol-Gew. = 62,0 ber.							

2. Annahme: Differenz zwischen berechneten und gefundenen J-Werten, verursacht durch Cl₂O.

	13,71	gef. J-Wert gesamt
-	10,10	für ClF
<hr/>		
	3,61	für (Cl ₂ + Cl ₂ O)
-	3,45	" Cl ₂
<hr/>		
	0,16	durch O in Cl ₂ O verursacht.

Also: 0,32 J-Wert herrührend von 0,08 Milli-Mol Cl₂O = 7,0 mg
3,29 " " " 1,645 Milli-Mol Cl₂ = 116,9 mg.

Also:	0,930 Milli-Mole	SiF ₄	=	96,8 mg			
	5,05	"	ClF	=	275,1	"	= 10,10 Milli-Äquiv. J
	1,645	"	Cl ₂	=	116,9	"	= 3,29 " J
	0,08	"	Cl ₂ O	=	7,0	"	= 0,32 " J
	0,504	"	Luft	=	14,6	"	
<hr/>							
	8,209 Milli-Mole	ber.	=	510,4 mg	ber.	=	13,71 Milli-Äquiv. J ber.
	8,26	"	gef.	=	515,2	"	gef. = 13,71 " J gef.
<hr/>							
Mol-Gew. = 62,2 ber.							

Aus den mitgeteilten Zahlen ergab sich mit einiger Wahrscheinlichkeit, daß unsere Substanz aus ClF bestand, jedoch durch freies Cl₂, sowie SiF₄ und Cl₂O verunreinigt war, die durch die Reaktion des ClF mit dem Quarz entstanden waren. Weitere Dichtebestimmungen und Analysen zeigten, daß das Hahnfett an den Verschlußhähnen mit dem Gas reagiert derart, daß ein Teil des ClF im ganzen, von einem anderen Teil nur das F₂ gebunden wird. Beim Gebrauch von sogenanntem Hochvakuumfett vollzieht sich die Reaktion schnell, und zwar bereits beim Durchleiten des Gases durch den mit Fett geschmierten Schliff der zum Dichtekolben führenden Rohrleitung, bei Verwendung von Paraffinfett (s. u.) erst beim Stehen des Kolbens an dessen Hahnschliff.

Weiterhin konnten wir feststellen, daß bei der Reaktion des Gases mit der alkalischen Jodlösung der gefundene J-Wert gegenüber dem nach der Dichteberechnung zu erwartenden zu niedrig ist, weil bei der Reaktion mit der alkalischen Jodlösung stets etwas O₂ gebildet wird; bei kleineren Mengen (langsame Absorption, tiefe

Temperatur) bleibt es gelöst; bei größeren Mengen tritt es aus und kann dann bei unvorsichtigem Arbeiten selbst die Gefäße zertrümmern.

Um ein reineres Produkt zu erhalten, ergab sich demnach die Notwendigkeit, die Substanz vor ihrer Verflüssigung möglichst wenig mit Quarz in Berührung kommen zu lassen und insbesondere die Vereinigungsstelle von Cl_2 und F_2 im Apparat aus einem widerstandsfähigeren Material anzufertigen; Hochvakuumfett und Schliffe in der Zuleitung des Gases mußten möglichst vermieden werden; die Jodwerte konnten für die Beurteilung der Zusammensetzung des Gases nicht mehr in Betracht gezogen werden.

III. Versuchsanordnung. Vereinigung von F_2 und Cl_2 in einer Art von Kupferblock, der durch ein Ölbad geheizt wird. Dahinter mehrere Kupferfallen bei -100° zum Auffangen von Cl_2 ,

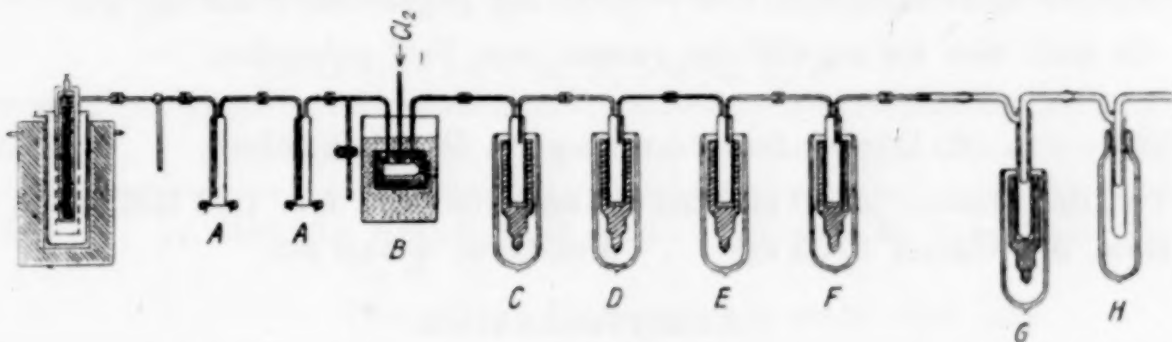


Fig. 2.

darauf Quarzfalle bei -150° , schließlich eine Glasfalle bei -185° (vgl. Fig. 2).

Um eine dauernde explosionslose Vereinigung von F_2 und Cl_2 zu erreichen, war es notwendig, den Kupferblock schon vor dem Einleiten des Cl_2 ¹⁾ in die mit F_2 gefüllte Apparatur auf 250° zu erhitzen. Der Eintritt der Reaktion konnte durch die Verätzung der am Schluß der Apparatur befindlichen Glasfalle erkannt werden. Das mittels dieser Anordnung in der Quarzfalle bei -150° aufgefangene Produkt war das gleiche wie bei Versuchsanordnung II; es enthielt jedoch noch immer freies Cl_2 , wie das Ergebnis der Analysen zeigte.

Zur vollkommenen Entfernung des Cl_2 wurde daher die Versuchsanordnung noch dadurch verbessert, daß vor die Quarzfalle vier Kupferfallen von -95 , -100 , 100 und -105° geschaltet wurden. Die Bestimmungen der Dichte dieses Gases in Plattingefäßen brachte die folgenden Zahlen.

¹⁾ Andernfalls traten heftige Explosionen auf.

1. Dichtebestimmung im Platinkolben.

Vol. des Gases: 44,60 cm³ bei 0° und 760 mm, d. s. 1,99 Milli-Mole.Gew. des Gases: 108,3 mg. Mol.-Gew. = 54,45 gef.

Analysenzahlen:

Cl' = 67,1 mg = 1,890 Milli-Äquiv.

F' = 33,4 „ = 1,755 „

 Σ = 100,5 mg

gef. = 108,3 „

 Δ = 7,8 mg = Gewichtszunahme des Fettes.

Kontrollrechnung.

Direkt gefunden: 1,755 Milli-Mole ClF = 95,6 mg

dazu: $\left\{ \begin{array}{l} 0,135 \text{ Milli-Äquiv. Cl} = 4,8 \text{ „} \\ 0,135 \text{ „ F} = 2,6 \text{ „} \end{array} \right.$ in Fett angenommen

ergibt: 0,135 Milli-Mole ClF = 7,4 mg

die mit dem Fett unter Bildung von Cl₂ reagiert haben.

Somit: 1,890 Milli-Mole ClF = 103,0 mg gegenüber 108,3 mg gef.

Es sind also 5,3 mg ClF im ganzen von Fett gebunden.

2. Dichtebestimmung im Platinkolben.

Vol. des Gases: 44,40 cm³ bei 0° und 760 mm, d. s. 1,98 Milli-Mole.

Gew. des Gases: 107,5 mg Mol.-Gew. = 54,0 gef.

Analysenzahlen:

Cl' = 66,1 mg = 1,860 Milli-Äquiv.

F' = 31,5 „ = 1,657 „

 Σ = 97,6 mg

gef. 107,0 „

 Δ = 9,4 mg = Gewichtszunahme des Fettes.

Kontrollrechnung.

Direkt gefunden: 1,657 Milli-Mole ClF = 90,3 mg

dazu: $\left\{ \begin{array}{l} 0,203 \text{ Milli-Äquiv. Cl} = 7,2 \text{ „} \\ 0,203 \text{ „ F} = 3,9 \text{ „} \end{array} \right.$

ergibt: 0,203 Milli-Mole ClF = 111 mg

die mit dem Fett unter Bildung von Cl₂ reagiert haben.

Somit: 1,860 Milli-Mole ClF = 101,4 mg gegenüber 107,0 mg gef.

Es werden also 5,6 mg ClF im ganzen von Fett gebunden.

Anmerkung zu der Kontrollrechnung: Durch den Versuch erwiesen ist die Bindung von ClF auch an Paraffinfett (vgl. u.). Der Umfang dieser Bindung wird durch die Gewichts- und Differenz Gesamtmenge-Substanz im Kolben weniger der durch Analyse des Gases feststellbaren Menge ermittelt. Die Verteilung von Cl₂ und F₂ auf Gas und Fett wird durch den Gehalt des ClF an überschüssigem Cl₂ bestimmt, weil wiederum erwiesenermaßen die Reaktion von ClF mit Fett eine stärkere Bindung von Fluor als von Chlor veranlaßt, d. h. zur Bildung von freiem Cl₂ führt.

B. Eigenschaften des Chlorfluorids.

Das Chlorfluorid ist ein fast farbloses Gas von starkem eigenem, dem F_2 und Cl_2 fremden Geruch. Es ist in Quarzglas betrachtet ein wenig gelbbraun gefärbt; möglicherweise rührt die Färbung aber von Spuren Cl_2O her, die durch die Umsetzung des Gases mit den Quarzglaswänden gebildet werden. Das in festem Zustande weiße Fluorid schmilzt bei $-161^\circ \pm 0,5^\circ$ zu einer gelblichen Flüssigkeit, ihr Siedepunkt liegt bei $-103^\circ \pm 3^\circ$. Die Bildung des Chlorfluorids erfolgt exotherm, führt jedoch zu einem Gleichgewicht, indem auch bei großem Fluorüberschuß gewisse Mengen von freiem Chlor vorhanden sind.

Über die Reaktionen des Chlorfluorids gibt die folgende Zusammenstellung Auskunft. Für den Vergleich mit denjenigen des Fluors wurden beide Gase erst verflüssigt, und dann wieder durch Erwärmen vergast, damit ihre Konzentration möglichst ähnlich war.

Reaktionen von F_2 ¹⁾ und ClF .

Stoffe	Verhalten gegen Fluor F_2	Verh. gegen Chlorfluor ClF
H_2O	s. lebhafte Reaktion, B. von O_2 u. O_3 Die nähere Untersuchung steht noch aus	Ebenso, B. von Cl_2 u. O_2
H_2	Bei Zimmertemperatur keine Reaktion; in der Hitze Verpuffung, Flamme	Gleiche Erscheinung
Leuchtgas	Schon in der Kälte Verpuffung	Keine Entzündung in der Kälte. In der Hitze dagegen Verpuffung wie bei F_2 !
Co	In der Kälte keine Reaktion; in der Wärme brennt CO in F_2	In der Kälte Rauchentwicklung, aber keine Flamme; in der Wärme brennt CO auch im ClF !
SO_2	Reaktion nur in der Wärme	Auch in der Wärme nur Entwicklung eines weißen Rauches!
$Br_{2fl.}$	Schon bei Zimmertemperatur Reaktion unter Bildung eines weißen Dampfes (BrF_3), kein Rückstand	Gleiche Erscheinung
J_{2fest}	Verbrennt bei Zimmertemp. mit fahlgelber Flamme, weißer Rauch	Gleiche Erscheinung (aber keine Flamme)
CHJ_3	Reagiert bei Zimmertemp. ohne Flamme und verflüchtigt sich als weißer Rauch	Gleiche Erscheinung

¹⁾ Bei den Reaktionen des Fluors, auch des verflüssigten, ist zu beachten, daß dieses stets sauerstoffhaltig, das Chlorfluorid aber rein ist.

Stoffe	Verhalten gegen Fluor F_2	Verh. gegen Chlorfluor ClF
S Schwefelblumen	Verbrennt bei Zimmertemp. mit bläulicher Flamme ohne Rückstand	Reagiert langsamer und ohne Flamme
P roter Phosphor	Verbrennt bei Zimmertemp. lebhaft, Flammenbildung und starke Rauchentwicklung	Gleiche Erscheinung
$As_{met.}$	Verbrennt bei Zimmertemp. unter Bildung von weißem Rauch mit bläulicher Flamme (AsF_5); d. ausströmende Dampf entzündet Filtrierpapier!	Gleiche Erscheinung, jedoch heftigere Reaktion
$Sb_{met.}$	Verbrennt bei schwachem Erwärmen unter Erglügen, weiß. Rauch (SbF_5); der ausströmende Dampf entzündet sofort Filtrierpapier	Verbrennt schon bei Zimmertemperatur unter Flammenbildung und Entwicklung von weißem Rauch. (Entzündet Filtrierpapier.) Zwischenprodukt blaugrüne Flüssigkeit!
C-Acetylenruß	Verbrennt bei Zimmertemp. unter Erglügen	Gleiche Erscheinung (? etwas heftiger)
$Si_{amorph.}$ (SiO_2 -haltig)	Verbrennt bei Zimmertemp. unter Erglügen; weißer Rückstand (SiO_2)	Gleiche Erscheinung
$Si_{krist.}$	Verbrennt erst bei stärkerem Erhitzen unter Erglügen	Gleiche Erscheinung
$B_{amorph.}$	Verbrennt bei Zimmertemp. mit grüner Flamme; weißer Rauch	Gleiche Erscheinung, aber heftiger
Glasrohr Glas ¹⁾	Bei Zimmertemp. fast unverändert (auch mit Wasserhaut), beim Erhitzen Verätzung	Schon bei Zimmertemperatur Reaktion, aber nur bei Anwesenheit von Spuren Wasserdampf (Wasserhaut des Glases); Verätzung, braunes Gas Cl_2O
Glaswolle	Verbrennt unter Erglügen schon bei geringfügigem Erwärmen	Erglüht erst bei stärkerem Erwärmen
Quarz	Quarzwolle verbrennt bei starkem Erhitzen unter Erglügen. Quarzglas erglüht bei etwa 600°!	Bei starkem Erhitzen schwache Reaktion (Funke)
Filtrierpapier	Ausströmendes F_2 entzündet nicht! Filtr.-Papier im Röhrchen reagiert in der Kälte nicht, beim Erh. Verbrennung	Ausströmendes ClF entzündet nicht! Im Röhrchen Verbrennung sofort bei Zimmertemp.!
schwarzes Photopapier	Entzündung durch ausströmendes F_2	Gleiche Erscheinung
Filtrierpapier mit Benzol	Entzündung	Entzündung
mit Terpentinöl	Entzündung	Entzündung

¹⁾ Vgl. auch den Text.

Stoffe	Verhalten gegen Fluor F_2	Verh. gegen Chlorfluor ClF
Watte	Verbrennt bei Erwärmen mit Flamme	Verbrennt schon bei Zimmertemperatur!
Kork	Verbrennt schon in der Kälte mit Flamme	Verbrennt erst beim Erwärmen
Picein	Verbrennt beim Erwärmen kurz unterhalb des Schmp. mit Flamme	Gleiche Erscheinung
Paraffinöl (ohne Papier)	Verbrennt bei Zimmertemp. mit grünlicher Flamme	Reagiert bei Zimmertemp. unter Erwärmen und Bildung eines farblosen festen Produktes; bei starkem Erhitzen Verkohlungs, dann Verbrennung
Paraffinfett (Mischung von Paraffinöl und festem Paraffin)	Verbrennt erst bei starkem Erhitzen mit grünlicher Flamme	Reagiert kaum bei Zimmertemp.; geschmolzen gleiche Reaktion wie b. Paraffinöl; farbloses festes Produkt, dann Verkohlungs und Verbrennung
Hochvakuumfett	Raucht bei Zimmertemp.; verbrennt bei ganz schwachem Erwärmen (viel leichter als Paraffinfett)	Reagiert schwach schon bei Zimmertemp., Flamme erst bei starkem Erhitzen (jedoch bei tieferer Temp. als Paraffinfett)
Na	In der Kälte weiße Schutzschicht; fängt beim Erhitzen Feuer	Gleiche Erscheinung (? heftiger)
Mg-Pulver	Fängt erst bei dunkter Rotglut Feuer	Gleiche Erscheinung (? heftiger)
Al-Pulver	Erglüht beim starken Erhitzen, weißes Produkt	Verbrennt beim Erhitzen mit Flamme leichter als mit F_2
Cu-Pulver	Erglüht beim Erhitzen, schwarzes Prod. (mit weißer Kruste)	Erglüht schon bei schwachem Erwärmen
Au-Blattgold	Reagiert beim Erhitzen, braun-rottes Produkt	Gleiche Erscheinung; rotes, sublimierbares Produkt
Zn-Pulver	Erglüht beim Erhitzen, gelblichweißes Produkt	Verbrennt schon bei ganz schwachem Erwärmen
$Hg_{fl.}$	Bei Zimmertemp. Bildung einer braunschwarzen Haut; beim Erhitzen lebh. Verbrennung, weißes Sublimat, brauner Rückstand	Gleiche Erscheinung
Fe-Pulver	Erglüht schon bei ganz schwachem Erwärmen; Produkt uneinheitlich, grün-weiß-braunrot	Erglüht schon bei Zimmertemp., gleiches Produkt (leicht sublimierbar)
Pt-Folie	Erglüht beim Erwärmen, braunes Produkt, brauner Dampf	Gleiche Erscheinung (braunes Sublimat)

Die Reaktionen sind demnach im allgemeinen ähnlich denen des Fluors, jedoch besonders lebhaft mit den Metallen einschließlich dem Arsen und Antimon. Charakteristisch für das Chlorfluorid ist seine Reaktion mit Cellulose (Watte, Filtrierpapier), die schon bei Zimmertemperatur, mit Fluor erst in der Wärme eintritt. Die rasche Zerstörung der Fette erschwerte die Dichtung der Hahnverschlüsse; am geeignetsten dafür erwies sich schließlich reines Paraffinfett. Die Reaktion mit Glas bedarf im Hinblick auf die merkwürdigen Verfärbungen, welche wir gelegentlich beobachtet haben, noch weiterer Untersuchung; sie wird durch Spuren H_2O und HF wie beim Fluor außerordentlich beschleunigt.

Zusammenfassung.

Ein Chlorfluorid entsteht wahrscheinlich immer bei der Einwirkung von überschüssigem Fluor auf naszierendes Chlor.

Die Darstellung des ClF geschieht in kupfernen Apparaten durch Erhitzen einer Mischung von F_2 und Cl_2 . Die Zündung führt zu einer freiwillig, unter Wärmeentwicklung verlaufenden, gegebenenfalls auch lebhafte Explosionen veranlassenden Reaktion. Das Reaktionsprodukt enthält neben dem Chlorfluorid, Fluor und Chlor; es wird verflüssigt und durch Fraktionieren in seine Bestandteile zerlegt.

Die Dichtebestimmungen und Analysen beweisen die Molekularformel ClF .

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des neuen Gases werden grobqualitativ mitgeteilt.

Die Untersuchung des Chlorfluorids, seiner Bildungsbedingungen und Eigenschaften wird fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die uns gewährte Unterstützung.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule im September 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1928.

Selenzellen als Colorimeter.

II. Mitteilung.¹⁾

Von A. MICKWITZ.

Mit 2 Figuren im Text.

Im folgenden wird über selenocolorimetrische Messungen an kolloidalen Bleisulfidlösungen berichtet.

Zur Aufgabe stellte ich mir, mit Bleikonzentrationen zu arbeiten, die nahe an der Löslichkeitsgrenze des Bleisulfids liegen, um einerseits diese Löslichkeit auch auf dem selenocolorimetrischen Wege zu ermitteln, andererseits die Brauchbarkeit meiner Methode für quantitative Bestimmungen geringer Bleimengen zu prüfen.

Die Löslichkeit des Bleisulfids ist von O. WEIGEL auf dem Leitfähigkeitswege²⁾, von W. BILTZ ultramikroskopisch³⁾ und von G. v. HEVESY und F. PANETH radiometrisch⁴⁾ gemessen worden; der von L. BRUNER und J. ZAWADZKI auf Grund von Gleichgewichtsstudien gefundene Wert⁵⁾ steht mit den experimentell ermittelten Werten in einem krassen Widerspruch, was durch Voraussetzungen bedingt wird, die mit dem tatsächlichen Verhalten der Sulfide nicht im Einklange stehen.^{6) 7)}

Bei meinen Vorversuchen an kolloidalen Bleisulfidlösungen zeigte es sich, daß bei einer Schichtstärke der absorbierenden Lösung von 1,0 cm (was sich, wie früher berichtet⁸⁾, bei den Kupfersulfat-

¹⁾ Vgl. A. MICKWITZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 171 (1928), 285.

²⁾ O. WEIGEL, Nachr. v. d. K. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen 1906, S. 528 ff.

³⁾ W. BILTZ, Z. phys. Chem. 58 (1907), 288—292.

⁴⁾ G. v. HEVESY u. F. PANETH, Z. anorg. Chem. 82 (1913), 323—328.

⁵⁾ L. BRUNER u. J. ZAWADZKI, Anz. der Akad. d. Wissensch. in Krakau 1909, S. 288.

⁶⁾ O. WEIGEL, Zbl. 1922, I, 182.

⁷⁾ A. MICKWITZ, l. c., 308.

⁸⁾ A. MICKWITZ, l. c., 298.

und -nitrat, sowie Ferrosulfidlösungen als brauchbar erwies), die Absorptionskurve von kolloidalem Bleisulfid einen recht flachen Verlauf zeigte, der sowohl die Löslichkeitsbestimmung selbst, als auch die colorimetrische Verwendbarkeit der Kurve in Frage stellte. Um einen möglichst steilen Kurvenverlauf auch in diesem Falle zu erzielen, vergrößerte ich die Schichtstärke auf 5,0 cm, was meine Erwartung rechtfertigte. Eine weitere Schwierigkeit lag bei den Messungen in der Unbeständigkeit der kolloidalen Bleisulfidlösungen, die sich bei weitem rascher veränderten, als dieses beim Ferrosulfid der Fall war; erst als ich die Bleisulfidlösungen unmittelbar nach der Herstellung den Messungen unterzog, konnte ich übereinstimmende Resultate gewinnen.

Die Herstellung der Bleisulfidlösungen war folgende:

Von einer Bleinitrat-Vorratslösung, die bei direkter gewichtsanalytischer Bestimmung einen Gehalt von 5,03% met. Pb zeigte, nahm ich 10 cm³ und verdünnte sie auf 1000 cm³; Konzentration = 0,0503% met. Pb (Lösung A₁); 10 cm³ von A₁ wurden wiederum auf 1000 cm³ verdünnt; Konzentration = 0,000503% met. Pb (Lösung A₂); von der Lösung A₂ wurde die für die gewünschte Endkonzentration notwendige Menge abpipettiert, mit 1 cm³ einer 3%igen Na₂S·9H₂O-Lösung versetzt (genügend, um etwa 0,026 g Pb auszufällen), sofort 10 cm³ einer 20%igen Na₂SO₃-Lösung¹⁾ hinzugegeben und auf 100 cm³ verdünnt; waren z. B. von A₂ 20 cm³ genommen worden, so ergab die Rechnung für die Endkonzentration: 0,0001006% met. Pb; die Zugabe der Natriumsulfidlösung sollte in derselben Weise, wie es beim Ferrosulfid der Fall war, die Oxydation des Bleisulfids durch den gelösten Sauerstoff nach Möglichkeit verhindern. Die Lösung A₂ diente zur Herstellung der hohen Verdünnungen, während für die mittleren Konzentrationen Lösung A₁ weniger stark verdünnt wurde.

Die von mir bei der vorliegenden Arbeit benutzten Absorptionsgefäße stellte ich folgendermaßen her: ein dickwandiges Glasrohr von 2,0 cm Innendurchmesser wurde in Stücke von etwas über 5 cm geschnitten und darauf auf 5,0 cm abgeschliffen; den Boden, aus 2,65 mm starkem Spiegelglas kittete ich im Feuer mit einem Silikat-kitt fest, worauf das Gefäß auf Dichtigkeit und Säurefestigkeit ge-

¹⁾ Auch bei 10 cm³ einer 10%igen Na₂SO₃-Lösung wurden bei den Endlösungen praktisch dieselben Lichtabsorptionswerte gemessen.

prüft wurde; nach einigen Versuchen gelang es mir, die Böden praktisch säurefest, selbst gegen längere Einwirkung konzentrierter Salpetersäure, zu kitten. In einer Höhe von 3,8 cm vom Boden wurde die Glaswand, zwecks Befestigung eines Eingießröhrchens, durchbohrt, welches im rechten Winkel nach oben führte und mit einem Stückchen Gummischlauch dicht in die Gefäßwand eingesetzt werden konnte. Die Deckel der Gefäße schnitt ich ebenfalls aus dem 2,65 mm starken Spiegelglase rund, versah sie mit einem mattierten Rande und kittete dieselben mit einem Gemisch von Kolophonium und Wachs auf den oberen Rand des Absorptionsgefäßes; es war somit die Möglichkeit vorhanden, zwecks Reinigung das Gefäß auseinander zu nehmen.

Benutzt wurden diese Absorptionsgefäße in vertikaler Richtung, wodurch etwaige Lichtabsorptionsänderungen infolge von Sedimentationserscheinungen aufgehoben werden sollten.

Wie bei den in meiner ersten Mitteilung beschriebenen Messungen, wurde auch diesmal die Absorptionsfähigkeit der zu untersuchenden Lösungen auf diejenige von reinem Wasser bezogen, doch erwies es sich in diesem Falle als vorteilhaft, das Verfahren noch etwas zu modifizieren und für sämtliche Messungen ein und dasselbe Gefäß zu benutzen.

Die Arbeitsweise war folgende: Die Batterie wurde angeschlossen, die Lampe brannte in der Regel etwa $\frac{3}{4}$ —1 Stunde vor den Messungen, die 0-Lage des Galvanometers wurde notiert, eine entsprechende Spannung an die Zelle gelegt (gewöhnlich 2,0 Volt), die zu untersuchende Lösung zwischen Lampe und Zelle geschoben und die intermittierenden Belichtungen (20'') und Verdunkelungen (40'') so lange fortgesetzt, bis eine Konstanz des reinen Lichtstromes erzielt war; darauf ersetzte ich die Lösung in dem Absorptionsgefäß durch frisch gekochtes und auf Zimmertemperatur (etwa 17°) abgekühltes destilliertes Wasser, setzte das Gefäß ein und wiederholte die Messungen so lange, bis auch in diesem Falle eine Konstanz der Lichtstromwerte erreicht wurde.

Ich benutzte bei diesen Messungen die früher von mir erwähnte Selenzelle der Akt.-Ges. Radiologie-Berlin, die ich weiterhin als „Zelle R“ bezeichne.

Die nächstfolgende Tabelle 1 erläutert das eben besprochene Verfahren.

Tabelle 1.

Absorptionsmessungen an kolloidalen Bleisulfidlösungen, ausgeführt mit Selenzelle R am 7. Juni 1928.

Benutzt wurde ein und dasselbe Absorptionsgefäß von 5,0 cm Schichtstärke in vertikaler Lage.

Spannung an der Lampe dauernd 4,0 Volt. 0-Lage des Spiegelgalvanom. 227.

„ „ „ Zelle „ 2,0 „ Das Se-rot-Filter wurde benutzt.

Die Messungen unmittelbar nach der Herstellung der Bleisulfidlösungen ausgeführt.

Konzentration: 0,000101 % met. Pb hergest. 6 ^h 14' Anf. d. M. 6 ^h 28'		H ₂ O Anf. d. M. 6 ^h 40'		Konzentration: 0,000201 % met. Pb hergest. 7 ^h 2' Anf. d. M. 7 ^h 6'		H ₂ O Anf. d. M. 7 ^h 21'	
E*)	A*)	E	A	E	A	E	A
[460	827]	564	914	[537	893]	[565,3	926]
580	872	636,8	937,2	632,6	920	649,3	948
604,2	893	648	943,2	646	928	Z 659	951?
619	904,2	651	945,8	652	933	663,1	955,5
627	911,3	654,2	947,8	655,2	934,8	666	957
632	915,2	Z 655,3	949,8	657	936,1	[Z 665?	959]
636	919,3	L 657,1	949,9	658,8	937	669,2	959,6
639,8	922,2	658,2	950,5	L 659	937	669,2	959,4
Z**) 642,2	925,2	[L Z 1 Min. Pause]		Z 661,9	940,8	beendet 7 ^h 29'	
beendet 6 ^h 37'		611	942	662,5	941,1		
		656,1	951	beendet 7 ^h 16'			
		661,1	953,8				
		662,8	954,3				
		[L 663,8	961]				
		666	958				
		L 665,7	958				
		beendet 6 ^h 55'					

Konzentration: 0,000075 % met. Pb hergest. 7 ^h 35' Anf. d. M. 7 ^h 42'		H ₂ O Anf. d. M. 7 ^h 51'	
E	A	E	A
[L Z 540	911]	[L Z 580,2	932]
641	937	L Z 652?	952
655	945	L 663,8	956,8
660,2	948,2	666,3	959,2
662,2	949,6	669	961,2
664,2	951,4	670,2	962,1
beendet 7 ^h 48'		671,7	963
		beendet 7 ^h 58'	

*) E Erholungslage = Dunkellage
A Ausschlagslage = Belichtungslage } in Skalenteilen.

**) Z die Spannung an der Zelle wurde nachreguliert.

L „ „ „ Lampe „ „

Die mit einem Fragezeichen versehenen Notierungen sind unsicher.

Die entsprechenden reinen Lichtströme = Belichtungslage minus Dunkellage in Skalenteilen.

Konzentration: 0,000075 % met. Pb	H ₂ O	Konzentration: 0,000101 % met. Pb	H ₂ O	Konzentration: 0,000201 % met. Pb	H ₂ O
288	292,2	283,3	292,3	278	291,0
287,4	291,9	282,4	292,0	278,9	290,4
287,2	291,3	283,0	292,3	278,6	290,2
Mittelwerte 287,5	291,8	282,9	292,2	278,5	290,5

Es kommt bei dieser Arbeitsweise ganz besonders darauf an, daß während der Messungen die Spannungen an Lampe und Zelle mit größtmöglicher Sorgfalt auf gleichbleibender Höhe gehalten werden; je besser diese Bedingung erfüllt wird, desto größer wird die Genauigkeit der gewonnenen Meßresultate sein. Die Wasserlichtstromwerte, welche bei einer Messungsserie erhalten werden, müßten eine vollständige Übereinstimmung untereinander aufweisen, doch lassen sich geringe Spannungsschwankungen an Zelle und Lampe nur schwer vermeiden, und die praktische Übereinstimmung der Wasserlichtstromwerte zeigt an, daß die Bedingung der Spannungskonstanz genügend erfüllt war.

Bei der früher von mir beschriebenen Arbeitsweise, wo ich abwechselnd die zu untersuchende Lösung und eine gleich starke Wasserschicht zwischen Lampe und Zelle schob, bis eine Lichtstromkonstanz unter gleichen Bedingungen erzielt war, glichen sich geringe Spannungsdifferenzen aus, da sie sich in gleichem Maße bei der Lösung, wie beim Wasser geltend machen mußten.

Bei den hier mitgeteilten Messungsergebnissen suchte ich den Einfluß der Spannungsschwankungen dadurch zu verringern, daß ich für die Wasserlichtstromwerte nicht die einzelnen Mittelwerte in Rechnung zog, sondern das allgemeine Mittel.

Im oben mitgeteilten Falle wurde der Mittelwert von: 291,8; 292,2; 290,5; also: 291,5 genommen. Dementsprechend wurde bei der Umrechnung auf einen Wasserlichtstrom = 300 in diesem Falle der Koeffizient: 1,029 benutzt, und es wurden folgende Werte erhalten.

Konzentrationen	0,000075 % met. Pb	0,000101 % met. Pb	0,000201 % met. Pb
Lichtstromwerte bei Wasserlicht- strom = 300	295,8	291,1	286,6

Nach der eben beschriebenen Methode führte ich die Lichtabsorptionsmessungen bei denselben Konzentrationen noch zweimal durch, um den weiter mitgeteilten Extrapolationswert für die molekulare Löslichkeit des Bleisulfids bei den geschilderten Herstellungsbedingungen genauer zu ermitteln. Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 2 verzeichnet.

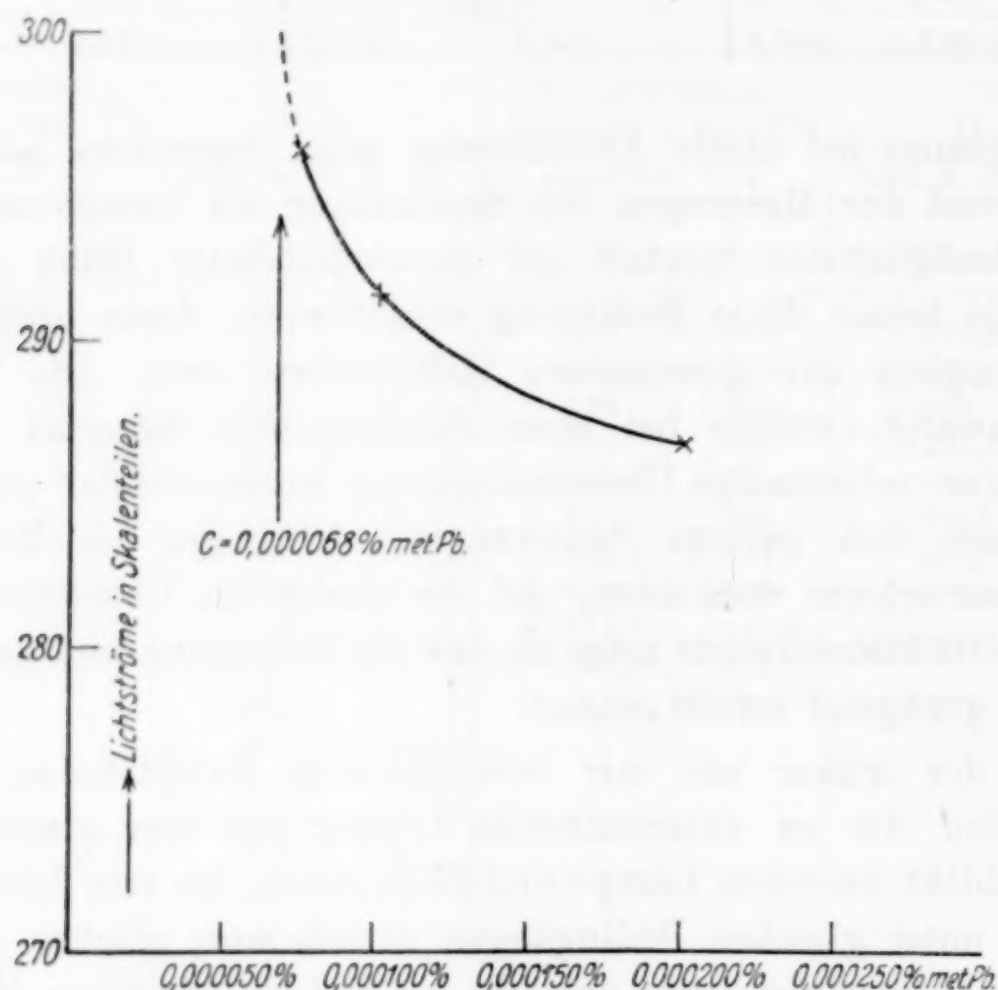


Fig. 1.
Absorptionskurve von kolloidal verteiltem Bleisulfid.
Schichtstärke der Lösungen = 5,0 cm.

Tabelle 2.

Konzentrationen	Erhaltene Lichtstromwerte bei Wasserlichtstrom = 300	Datum der Messungen
0,000075 % met. Pb	295,8	7. Juni 1928
	296,2	8. „
	296,6	11. „
0,000101 % met. Pb	291,1	7. „
	291,1	8. „
	292,4	11. „
0,000201 % met. Pb	286,6	7. „
	286,0	8. „
	287,1	11. „

Fig. 1 veranschaulicht die Absorptionskurve von kolloidal verteiltem Bleisulfid in den oben angegebenen Konzentrationsgrenzen unter Benutzung der Mittelwerte aus Tabelle 2.

Wie aus der Figur zu ersehen ist, ergibt sich in diesem Falle für die molekulare Löslichkeit des Bleisulfids unter den erwähnten Bedingungen, bei Zimmertemperatur (etwa $16-17^{\circ}$) ein Extrapolationswert von $0,000068\%$ met. Pb.

O. WEIGEL findet auf dem Leitfähigkeitswege für die molekulare Löslichkeit von frisch gefälltem amorphem Bleisulfid¹⁾ einen Wert von: $3,52 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter bis $3,60 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter, was im Mittel = $0,000074\%$ met. Pb ergibt.

W. BILTZ ermittelt ultramikroskopisch einen Wert von $5,5 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter²⁾ oder = $0,000114\%$ met. Pb; doch wies er darauf hin, daß die Ultramikroskopie bei der Bestimmung geringer Löslichkeiten nur als Annäherungsmethode zu betrachten ist³⁾ und, wie leicht erklärlich, zu hoch liegende Werte ergeben kann; dabei betont der Verfasser, daß die ultramikroskopische Löslichkeitsbestimmung der Sulfide dadurch erschwert wird, „daß sie in großer Verdünnung nahezu optisch leere, kolloidale Lösungen bilden“.⁴⁾ G. v. HEVESY und F. PANETH erhalten radiometrisch Werte von: $2,7 \cdot 10^{-4}$ g bis $3,7 \cdot 10^{-4}$ g Bleisulfid in einem Liter⁵⁾, was im Mittel $0,000028\%$ met. Pb entspräche. Dieser Wert bezieht sich aber nicht auf frisch gefälltes Bleisulfid, da letzteres von den Verfassern, nach der Fällung aus einer RaD-haltigen Lösung, „stets über 24 Stunden“⁶⁾ geschüttelt wurde; dabei kann auf Grund der Arbeit von O. WEIGEL angenommen werden, daß hier bereits eine vollständige Umwandlung des amorphen Bleisulfids in Bleiglanz stattgefunden hatte⁷⁾ und somit die von G. v. HEVESY und F. PANETH gefundene molekulare Löslichkeit sich auf das kristalline Bleisulfid bezieht; für letzteres gibt O. WEIGEL den Wert von: $1,18 \cdot 10^{-6}$ Mol/Liter an⁸⁾ (= $0,000024\%$ met. Pb) und findet für die vollständige Umwandlung des frisch gefällten Bleisulfids in Bleiglanz die Zeit von etwa 21 Stunden. Einen unmittelbaren Vergleich kann man somit nur zwischen dem von O. WEIGEL auf dem Leitfähigkeitswege gefundenen und dem von mir selenocolorimetrisch ermittelten Löslichkeitswert anstellen; hier ist die Übereinstimmung, im Hinblick auf

¹⁾ O. WEIGEL, l. c. 530.

²⁾ W. BILTZ, l. c. 291.

³⁾ W. BILTZ, l. c. 292.

⁴⁾ W. BILTZ, l. c. 289.

⁵⁾ G. v. HEVESY u. F. PANETH, l. c. 325.

⁶⁾ G. v. HEVESY u. E. PANETH, l. c. 324.

⁷⁾ O. WEIGEL, l. c. 530, Tabelle.

⁸⁾ O. WEIGEL, l. c. 530.

die verschiedenen Arbeitsmethoden als befriedigend zu bezeichnen. Weiterhin wurden von mir die Lichtstromwerte bei größeren Bleikonzentrationen ermittelt, zwecks Fortsetzung der Absorptionskurve, die ich zu selenocolorimetrischen Analysen geringer Bleimengen zu verwenden hoffte.

Folgende Lichtstromwerte wurden dabei erhalten:

Konzentrationen	0,00050 ‰ met. Pb	0,00126 ‰ met. Pb	0,00202 ‰ met. Pb
Lichtstromwerte bei Wasserlichtstrom = 300 in Skalenteilen	259,6	200,5	158,3

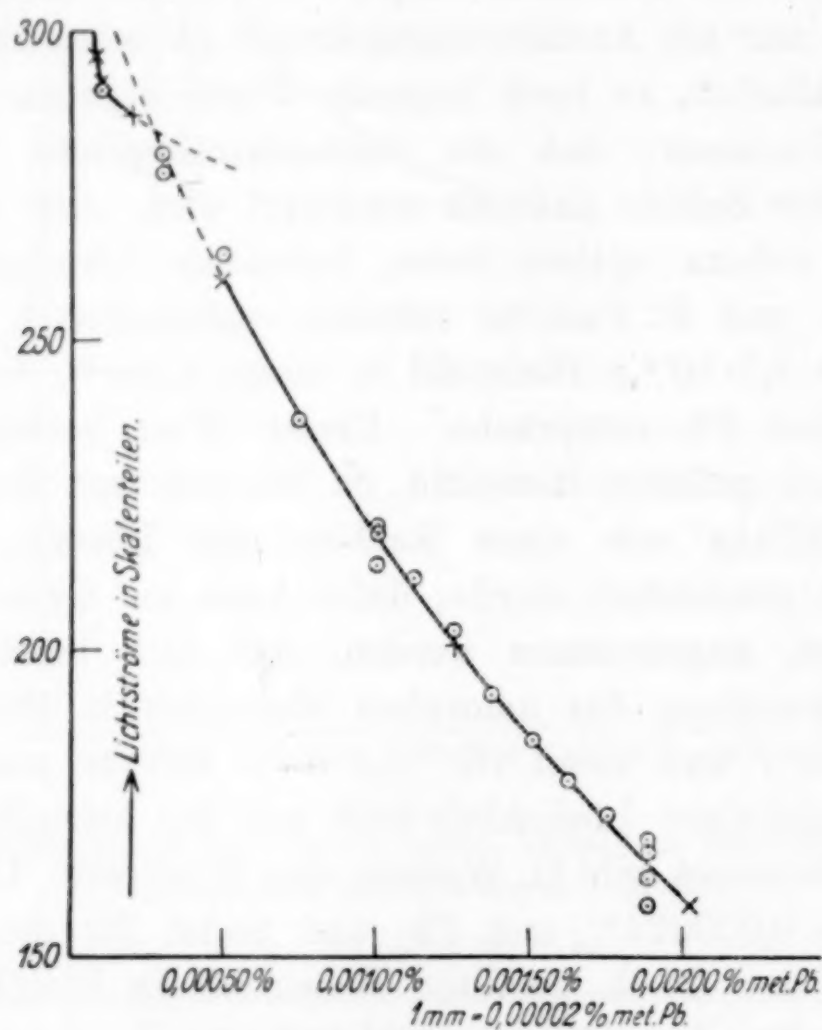


Fig. 2.

Absorptionskurve von kolloidal verteiltem Bleisulfid.

Schichtstärke der Lösungen = 5,0 cm.

Zur Eichkurve benutzte Werte: x +; Analysendaten: ○.

Wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, zeigt die Absorptionskurve einen Knickpunkt bei etwa 0,00027 ‰ met. Pb; diese Erscheinung könnte darin ihren Grund haben, daß bei höheren Verdünnungen sich unter den gewählten Bedingungen nur Amikrone¹⁾ bilden, während weiterhin, bei zunehmender Konzentration, das Bleisulfid sich submikro-

¹⁾ R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie (1920), 12.

skopisch gruppiert und infolge der jetzt hinzutretenden Lichtzerstreuung die Absorptionskurve steiler abfällt.

Andererseits sehen wir, daß bei den Bleikonzentrationen, die kleiner als 0,00027‰ met. Pb sind, die Lichtstromwerte der extrapolierten submikroskopischen Kurve höher als die entsprechenden der amikroskopischen liegen; z. B. bei 0,00020‰ met. Pb: amikroskopisch 286,6, submikroskopisch 292,5; es wäre denkbar, daß in diesem Falle die eigentliche Lichtabsorption im amikroskopischen Zustande des Bleisulfids größer ist und bei der Bildung von Submikronen sich verringern müßte, während die jetzt hinzugetretene Lichtzerstreuung wegen einer relativ geringen Anzahl von Submikronen weniger ins Gewicht fällt. Von diesem Standpunkte aus betrachtet zeigt eine kolloidale Bleisulfidlösung bei 0,00027‰ met. Pb sowohl im amikroskopischen, als auch im submikroskopischen Zustande ein und dieselbe Abschwächung des durchfallenden Lichtes.

Tabelle 3.

Selenocolorimetrische Bleibestimmungen in kolloidalen Bleisulfidlösungen.

Berechn. Konz. in ‰ met. Pb	Erhaltene Konz. in ‰ met. Pb	Differenz „erh.-ber.“	Die zur Analyse benötigte Stoffmenge in „mg met. Pb“ ber. = 20 cm ³ Lsg.* erh.		Fehler in ‰ met. Pb	Erh. Licht- stromwerte in Skalenteilen bei Wasser- lichtstr. = 300	Datum der Ausführung
0,000101	0,000107	+ 0,000006	0,0202	0,0214	+ 6	290,9	11. Juni 28
0,00030	0,00030	± 0	0,060	Mittel	Mittel	280,2	12. "
	0,00032	+ 0,00002		0,062	+ 3,3	277,7	
0,00050	0,00045	- 0,00005	0,10	0,09	- 10	264	13. "
0,000754	0,000750	- 0,000004	0,151	0,150	- 0,7	237,2	12. "
0,00101	0,00099	- 0,00002	0,2020	Mittel	Mittel	218,7	12. "
	0,00106	+ 0,00005		0,2018	- 0,1	213,8	14. "
	0,00097	- 0,00004				220	14. "
0,00113	0,00109	- 0,00004	0,226	0,218	- 3,5	211,8	13. "
0,00126	0,00121	- 0,00005	0,252	0,242	- 4	203,4	13. "
0,00138	0,00138	± 0	0,276	0,276	± 0	192,8	13. "
0,00151	0,00151	± 0	0,302	0,302	± 0	185,7	12. "
0,00163	0,00163	± 0	0,326	0,326	± 0	178,8	13. "
0,00176	0,00173	- 0,00003	0,352	0,346	- 1,7	173	12. "
0,00189	0,00181	- 0,00008	0,378	Mittel	Mittel	169,3	13. "
	0,00202	+ 0,00013				158,5	13. "
	0,00193	+ 0,00004				163	14. "
	0,00184	- 0,00005				167,4	14. "

*) Die Berechnung der Bleimenge in 20 cm³ wurde aus dem Grunde ausgeführt, weil diese Lösungsmenge zum Füllen des benutzten Absorptionsgefäßes genügt (Durchmesser - 2,0 cm; Höhe 5,0 cm; Vol. 15,7 cm³).

Extrapolieren wir die submikroskopische Kurve bis zu einer Bleikonzentration, bei der die Bleilösung dasselbe Verhalten der Selenzelle gegenüber aufweisen würde wie reines Wasser, so erhalten

wir für die Löslichkeit des Bleisulfids unter den gewählten Bedingungen: $14 \cdot 10^{-5} \%$ met. Pb, was dem ultramikroskopischen Werte von W. BILTZ von: $11,4 \cdot 10^{-5} \%$ met. Pb nahe kommt und die eben besprochene mögliche Ursache des Kurvenknickes als wahrscheinlich hinstellt.

Die erhaltene Kurve suchte ich nun für selenocolorimetrische Bleibestimmungen auszunutzen und führte Versuchsanalysen durch bei Konzentrationen, die in Tabelle 3 verzeichnet sind; die jeweils bei den Analysen erhaltenen Lichtstromwerte sind in Fig. 2 eingetragen (○).

Der mittlere Fehler jeder einzelnen Bleibestimmung bei diesen Stoffmengen ist nach:

$$f = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \pm 4,5 \%$$

Von den Arbeiten, die den colorimetrischen Bleibestimmungen das Bleisulfid gewidmet sind, ist zunächst die Abhandlung von H. W. Woudstra zu erwähnen¹⁾, in der neben dem Literaturhinweise in dieser Frage auch einige vom Verfasser selbst angestellte Versuchsanalysen zu finden sind.

H. W. Woudstra führt in seiner Arbeit unter anderem eine Notiz von G. Bischof²⁾ an, der eine Versuchsanalyse mitteilt, bei der er anstatt der berechneten Menge von 0,01 mg Pb, 0,0096 mg findet, also einen Fehler von 4% macht; im Anschluß daran sagt H. W. Woudstra: „Aus diesem einzigen Versuch läßt sich natürlich nicht folgern, daß die colorimetrische Methode unter allen Umständen genaue Resultate liefern wird.“³⁾ Eine Bleibestimmung nach der gewöhnlichen colorimetrischen Methode mit einem Fehler von 4% wird somit vom Verfasser als „genau“ angesehen.

L. Liebermann⁴⁾ führt colorimetrische Bleibestimmungen aus bei Stoffmengen von: 0,37—2,33 g Bleiacetat pro Liter; die 10 mitgeteilten Analysen ergeben nach:

$$f = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \pm 6 \%$$

Weiterhin berichtet H. W. Woudstra über eigene Versuchs-

¹⁾ H. W. Woudstra, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 168—175.

²⁾ G. Bischof, Z. analyt. Chem. 18 (1879), 73—75.

³⁾ H. W. Woudstra, l. c. 169.

⁴⁾ Zitiert nach H. W. Woudstra, l. c. 169.

analysen.¹⁾ Aus Tabelle 2 entnehmen wir das Ergebnis seiner 10 Analysen, die nach:

$$f = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \pm 29,5\%$$

ergeben, dabei ist noch zu erwähnen, daß zwei Bleibestimmungen dieser Serie mißglückten, da an Stelle der berechneten Mengen von 0,5 bzw. 0,6 mg in beiden Fällen überhaupt kein Blei gefunden wurde. Bessere Werte erzielt H. W. Woudstra bei einer anderen Serie von gleichfalls 10 Analysen, die in Gegenwart verschiedener, aber nicht näher mitgeteilter Eisenmengen ausgeführt wurden; bei Benutzung obiger Formel erhalten wir bei dieser Serie, die H. W. Woudstra in Tabelle 3 einreicht, für den mittleren Fehler $\pm 16,2\%$; die Stoffmengen waren zwischen 0,14 mg Blei bis 0,92 mg Blei.

Weiterhin teilt H. W. Woudstra in Tabelle 4 seine Analysenresultate mit, die er an noch stärker verdünnten Bleilösungen erhielt; die Bleimengen pro Liter waren in diesem Falle zwischen 0,01 mg bis 0,10 mg; der mittlere Fehler jeder einzelnen Analyse beträgt hier $\pm 15\%$; bei diesen Konzentrationen führt H. W. Woudstra das Colorimetrieren nicht direkt durch, sondern fällt zuerst das Blei als Sulfid aus, wobei er Bariumchlorid, zwecks rascher Koagulation des Bleisulfids, zusetzt (10 g BaCl_2 auf 5 Liter $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung), das Sulfid abfiltriert, ins Chlorid überführt und nach Auflösen in 125 cm³ Wasser, Schwefelwasserstoff einleitet.

M. Siegfried und W. Pozzi führten colorimetrische Bleibestimmungen durch²⁾, bei denen sie folgendermaßen verfahren: In einem Meßkolben mit Marken bei 100, 110 und 120 cm³ wurde die auf Blei zu untersuchende Lösung bis zur Marke 100 verdünnt, mit 9 cm³ einer n/100-HCl-Lösung versetzt, 1 cm³ einer 1%igen Gummi arabicum-Lösung hinzugegeben und mit 10 cm³ einer gesättigten wäßrigen Schwefelwasserstofflösung das Blei ins Sulfid übergeführt. In Tabelle 1 teilen Verfasser ihre Versuchsanalysen mit³⁾, die sie in Gegenwart von Eisen- und Mangansalzen ausführen, um eine etwaige Beeinflussung der Analysenwerte durch letztere festzustellen, wobei keine nachweisbare Beeinträchtigung der Genauigkeit gefunden wurde.

Die Bleikonzentrationen waren von: 0,00004% met. Pb bis 0,0004% met. Pb; die Formel für den mittleren Fehler ergibt für

¹⁾ H. W. Woudstra, l. c. 171, Tab. 2; 172, Tab. 3; 173, Tab. 4; 175, Tab. 5.

²⁾ M. Siegfried u. W. Pozzi, Biochem. Ztschr. 61 (1914), 149—56.

³⁾ l. c. 154.

diese Serie von 17 Analysen: $\pm 8,4\%$. In Tabelle 2 finden wir¹⁾ eine weitere Serie von Versuchsanalysen, wobei vollständig bleifreies Leitungswasser benutzt und hierbei festgestellt wurde, daß auch Calciumsalze keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Analysendaten zeigten; die Konzentrationen waren auch in diesem Falle von $0,00004\%$ met. Pb bis $0,0004\%$ met. Pb. Der mittlere Fehler ist hier: $\pm 16,7\%$.

Daß bei diesen Versuchen noch Verdünnungen von $0,00004\%$ met. Pb direkt colorimetrierbar waren, scheint darauf hinzuweisen, daß in Gegenwart von freier Salzsäure auch das frisch dargestellte Bleisulfid eine erheblich geringere Löslichkeit besitzt.

Die Selenocolorimetrie führt, wie aus obigem zu ersehen, zu genaueren Werten bei Bestimmungen geringer Bleimengen und gibt uns außerdem eine Möglichkeit zur Hand, auch die Löslichkeit des Bleisulfids auf diesem neuen Wege zu bestimmen und gleichzeitig einen Einblick in den Charakter der kolloidalen Bleisulfidlösungen zu gewinnen.

Zusammenfassung.

Es wird über selenocolorimetrische Messungen an kolloidalen Bleisulfidlösungen berichtet; die Untersuchungen führten zu folgenden Resultaten:

1. Die Löslichkeit des frisch gefällten amorphen Bleisulfids unter den beschriebenen Bedingungen wird zu $68 \cdot 10^{-6}\%$ met. Pb bestimmt; dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem von O. WEIGEL auf dem Leitfähigkeitswege gefundenen: $74 \cdot 10^{-6}\%$ met. Pb.

2. Die gewonnene Lichtabsorptionskurve zeigt einen Knick, der durch einen möglichen Übergang der Bleisulfidlösungen vom amikroskopischen in den submikroskopischen Zustand erklärt wird.

3. Selenocolorimetrische Bleibestimmungen bei Konzentrationen von $0,00010\%$ met. Pb bis $0,00189\%$ met. Pb, bzw. $0,020$ mg bis $0,378$ mg Pb in 20 cm^3 Lösung, die zum Einfüllen des Absorptionsgefäßes benötigt werden, ergaben als mittleren Fehler jeder einzelnen Analyse: $\pm 4,5\%$, wobei, verglichen mit den von anderen Autoren auf dem gewöhnlichen colorimetrischen Wege erhaltenen Analysenwerten, die selenocolorimetrische Arbeitsweise genauere Resultate liefert.

¹⁾ M. SIEGFRIED u. W. POZZI, l. c. 155.

Dorpat (Estland), Universität, Chemisches Institut. Sommer 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. September 1928.

Über Cadmiumacetylide.

VON KARL GEBAUER.

Die Metalle der 1b-Gruppe des periodischen Systems und das zur 2b-Gruppe gehörende Quecksilber bilden mit Acetylen eine Reihe von Verbindungen, und es lag die Vermutung nahe, daß das verwandte Cadmium ebenfalls derartige Verbindungen liefert. Versuche nach bereits bekannten, bei den erwähnten Metallen angewandten Methoden, ein Cadmiumacetylid herzustellen, zeigten kein Ergebnis. Nur beim Einleiten von gereinigtem Acetylen in eine Lösung von Cadmiumjodid in 96% Alkohol bildeten sich um ein in der Lösung liegendes Stück Natronhydrat geringe Mengen einer gelben Substanz, die beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure Acetylen entwickelte. Es schien damit ein Cadmiumacetylid nachgewiesen. Die Herstellung in reinem Zustande gelang auf diesem Wege jedoch nicht. Wie spätere Versuche nahelegten, dürften Alterungserscheinungen des um das Natronhydrat entstehenden Cadmiumhydroxydes die Ursache des geringen Umsatzes sein.

Weitere Versuche ergaben, daß eine Lösung von Dichlorodianilincadmium, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, in Aceton sehr leicht bei Einleiten von Acetylen Cadmiumacetylide liefert; eine etwa 10%ige Lösung dieses Stoffes wurde für die weiteren Versuche verwendet. Die Verbindung ist sehr leicht herzustellen und zu reinigen. Aus einer Lösung von Cadmiumjodid in Äthylalkohol fällt Anilin innerhalb weniger Sekunden einen kristallinen Niederschlag, der aus Aceton oder heißem Alkohol umkristallisiert werden kann und der oben angegebenen Zusammensetzung entspricht.¹⁾ Die Verbindung löst sich ohne Zersetzung in Aceton. Nach längerem Einleiten von Acetylen, das durch Kupfernitratlösung, Chromsäurelösung und Natronlauge und, zwecks Trocknung, einem Gemisch von Aceton und Äthylalkohol gestrichen ist, entsteht ein orangeroter Niederschlag, der unter dem Mikroskop keine kristallinische Struktur aufweist. Die mit Aceton gewaschene und bei 110° getrocknete Substanz enthält

¹⁾ TOMBECK, Compt. rend. 124 (1897), 926.

noch Cadmiumjodid, von dem es durch Waschen mit Alkohol bzw. heißem oder kaltem Wasser befreit werden kann. Eine vollständige Entfernung des Cadmiumjodids ist nur mit heißem Wasser möglich. Dabei tritt aber bereits teilweise Zersetzung unter Entwicklung von Acetylen ein. Beide Substanzen sind an der Luft ziemlich beständig, können auf etwa 200° erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt, und sind nicht explosiv. Die Analyse ergab für die cadmiumjodidhaltige Substanz einen Cadmiumgehalt von 42,9%, für die jodidfreie einen Cadmiumgehalt von 68,2% im Mittel. Diese Gehalte könnten den Zusammensetzungen $\text{CdC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{CdJ}_2$ und $\text{CdC}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$ entsprechen. Dies wären neue Typen von Acetylenverbindungen bei Schwermetallen. Bisher wurden Verbindungen von Acetylen mit Acetylen nur bei den Alkali- und Erdalkalimetallen beobachtet. Äußerer Umstände wegen muß eine eingehendere Untersuchung der hier vorliegenden Verbindungen unterbleiben.

Es scheint nicht ausgeschlossen, daß die von J. F. DURAND¹⁾ beschriebenen Acetylide auf einem ähnlichen Wege frei von Verunreinigungen herzustellen sind. Aus einer Lösung von Zinkjodid in Aceton ist bei gleichzeitigem Zusatz von Natronhydrat durch Acetylen eine ganz schwach gelb gefärbte Substanz zu gewinnen, die mit verdünnten Säuren Acetylen liefert. Ebenso wie beim Cadmium scheint es hier darauf anzukommen, daß das Acetylen nur mit nicht gealtertem Hydroxyd Acetylide bilden kann. So ist aus einem mit Ammoniak oder Lauge gefällten Cadmiumhydroxyd in Aceton keine Spur eines Acetylides zu erhalten.

Trotzdem die Cadmiumacetylide gegen Wasser ziemlich beständig sind, konnten sie aus wäßrigen Lösungen nicht hergestellt werden.

¹⁾ J. F. DURAND, Compt. rend. 177 (1923), 693.

Berlin, Laboratorium der Udyllite G. m. b. H.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. September 1928.

Löslichkeiten und Umwandlungspunkte der Eisenchlorürhydrate in wäßriger Lösung.

Von FR. SCHIMMEL.

Mit 2 Figuren im Text.

Im Anschluß an die Auffindung des Eisenchlorürhexahydrats¹⁾, über dessen kristallographische Eigenschaften demnächst berichtet wird, wurden die Gleichgewichte der möglichen Hydrate des Eisenchlorürs in wäßriger Lösung bestimmt.

Als Ausgangsmaterial diente teils $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{aq}$, teils $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{aq}$, das durch Auskristallisieren aus seiner wäßrigen Lösung erhalten war. Die Titrationsen mit $\frac{1}{10}$ n- KMnO_4 - und $\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 -Lösung ergaben die völlige Abwesenheit von Fe^{III} -Ion und HCl .

Bei der Bestimmung der Eislinie wurde in der Weise verfahren, daß in etwa 100 cm^3 Wasser steigende Mengen von Eisenchlorür gelöst wurden und jeweils die höchste Temperatur bestimmt wurde, bei der Eis noch als Bodenkörper vorhanden war.

Die Löslichkeiten der Eisenchlorürhydrate in Abhängigkeit von der Temperatur wurden derart erhalten, daß die Temperatur bestimmt wurde, bei der eine geeignete Menge Bodenkörper sich gerade in der überstehenden Flüssigkeitsmenge löste. Darauf wurde durch Titration des Eisens oder des Chlors die Gleichgewichtskonzentration bestimmt. Oder aber es wurde so verfahren, daß eine Lösung in Berührung mit ihrem Bodenkörper bei gleichbleibender Temperatur so lange gerührt wurde, bis sich in ihr keine Veränderungen mehr durch Analyse nachweisen ließen. Die nach der einen oder anderen Methode erhaltenen Werte ordneten sich gleich gut in die Zahlenfolge ein. Durch Abkühlen von Lösungen, die bei höherer Temperatur gesättigt waren, zu Gleichgewichtskonzentrationen zu gelangen, erwies sich auch bei höheren Temperaturen wegen starker Übersättigungserscheinungen als nicht durchführbar.

Bei Temperaturen von 50° an aufwärts wurde in geschlossenem Gefäß gearbeitet. Zum Wägen der entnommenen Proben bewährte

¹⁾ G. AGDE u. F. SCHIMMEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928), 111.

sich die nachstehend abgebildete Pipette (Fig. 1). Sie wird durch Evakuieren von *A* gefüllt. Durch den seitlichen Ansatz *B* und Drehen des Hahnes *D* um 180° ist es möglich, nach erfolgter Probenahme die in dem Steigrohr *E* befindliche Flüssigkeitsmenge abzulassen. Es war dies erforderlich, da an der Auslaufspitze durch Verdunsten von Lösungsmittel leicht Salz auskristallisierte, was zu erheblichen Fehlern Anlaß gab.

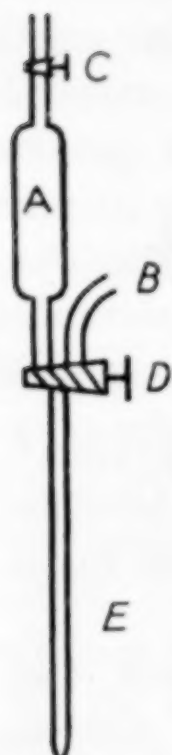


Fig. 1.

Sämtliche Versuche wurden natürlich in einer CO_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die untenstehende Tabelle gibt die ermittelten Werte an.

Die nachstehende Fig. 2, bei der als Abszisse die Temperatur, als Ordinate die Gewichtsprocente FeCl_2 aufgetragen sind, gibt diese Werte in graphischer Darstellung wieder. Die stabilen Gleichgewichte zwischen Wasser und den verschiedenen Hydraten des Eisenchlorürs werden dargestellt durch den Kurvenzug *ABCDE*, und zwar besteht längs der Kurve *AB* zwischen Eis als Bodenkörper und den wäßrigen Lösungen von FeCl_2 ein stabiles Gleichgewicht. Im Intervall *BC* ist $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{aq}$, im Intervall *CD* $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{aq}$

Temp. in $^\circ\text{C}$	g FeCl_2 in 100 g Lsg.	Bodenkörper	Temp. in $^\circ\text{C}$	g FeCl_2 in 100 g Lsg.	Bodenkörper
0	0	Eis	+ 7,0	35,3	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{aq}$
– 9	14,5	"	+ 8,0	36,7	"
– 11,6	17,0	"	+ 12,3	37,6	{ $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ + $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{aq}$
– 13,3	17,7	"			$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{aq}$
– 22,5	23,3	"	+ 16,0	38,0	"
– 24,0	24,5	"	+ 20,5	38,6	"
– 29	26,6	"	+ 25,0	39,2	"
– 35	29,8	"	+ 28,5	39,4	"
– 36,5	30,4	"	+ 36,5	40,4	"
– 38	30,85	"	+ 42,5	40,9	"
– 39	31,2	"	+ 52	42,6	"
– 40	31,8	"	+ 56	43,4	"
– 43,5	33,1	"	+ 60	43,9	"
– 47,5	34,5	"	+ 63	44,4	"
– 50	35,5	"	+ 68,5	45,5	"
			+ 70,5	45,8	"
– 36,5	30,4	{ Eis + $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ extrapoliert	+ 73	46,6	"
– 20	31,0	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{aq}$	+ 76,5	47,4	{ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{aq}$ + $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{aq}$
– 11,0	31,7	"			$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{aq}$
– 6,8	32,1	"	+ 82	47,5	"
– 3,0	32,6	"	+ 86	47,7	"
+ 1,5	33,6	"	+ 90,5	47,9	"
+ 4,0	34,5	"	+ 96	48,3	"
+ 5,0	34,65	"	+ 117,5	50,4	"

und endlich *D* bis *E* $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{aq}$ als Bodenkörper beständig. Die Eislinie *AB* findet eine Fortsetzung über *B* hinaus nach *F* in ein instabiles Gebiet. Eine Lösung beispielsweise mit 35,5% FeCl_2 konnte bis über -60° abgekühlt werden, ohne daß es zur Salzabscheidung gekommen wäre. Bei langsamem Erwärmen war dann bis -50° Eis als Bodenkörper vorhanden. Infolge ihrer hohen

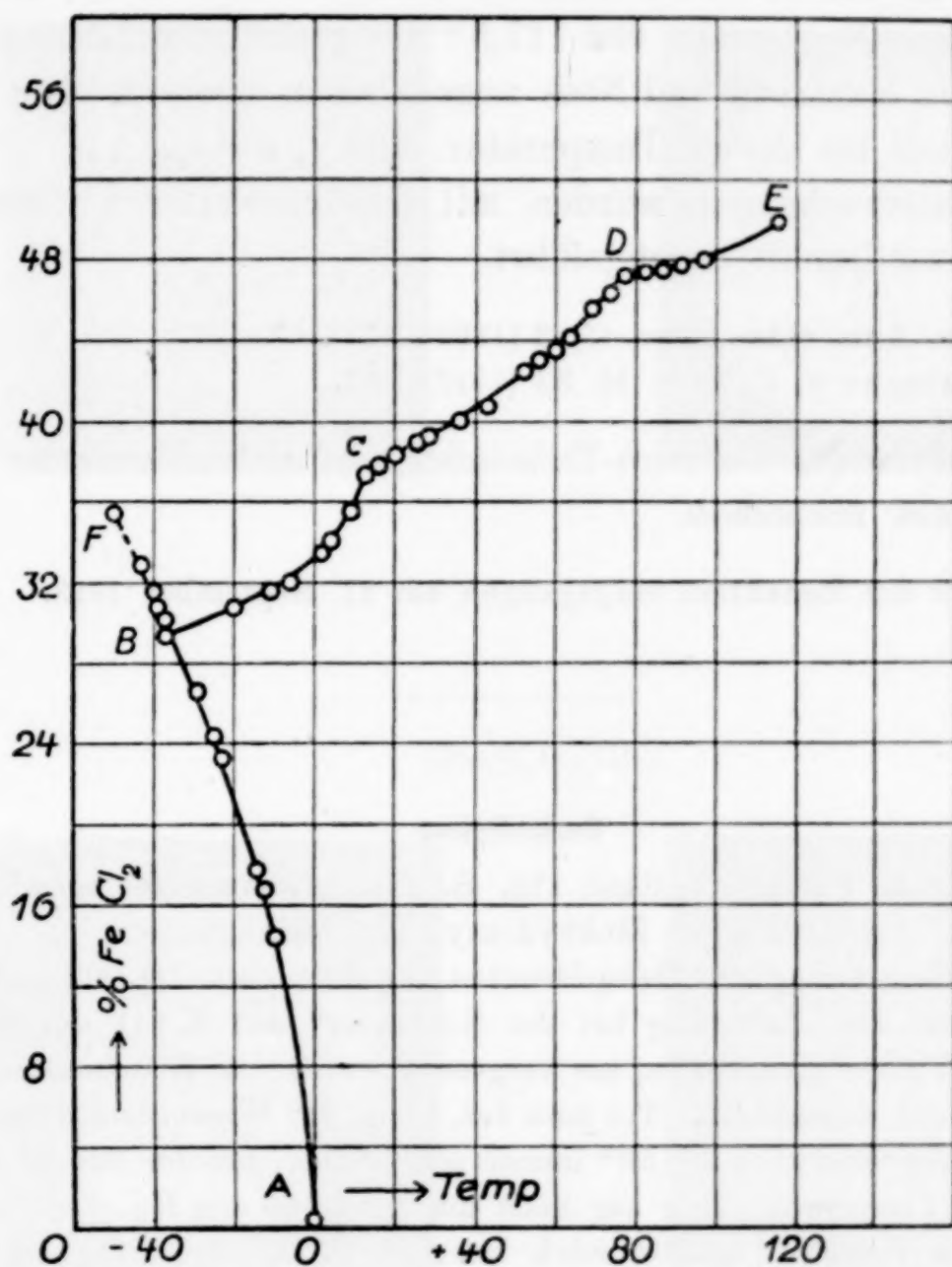


Fig. 2.

Viscosität — sie war von dicköliger Konsistenz — behielt die Lösung trotz längeren starken Reibens der Glaswand und Einsäen eines Kristalls ihren instabilen Zustand auch jetzt noch bei. Bei weiterer langsamen Steigerung der Temperatur begann dann bei etwa -30° plötzlich die Abscheidung von Salz und zwar von $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{aq}$. Bei einer Temperatur von $+7,5^\circ$, entsprechend einem Gehalte der Lösung von 35,5% FeCl_2 , wurde dann das ausgeschiedene Salz gerade vollständig gelöst. Der kryohydratische Punkt *B* mit den Koordinaten

($-36,5$, $30,4$) wurde als Schnittpunkt der Gleichgewichtslinie des Hexahydrats mit der Eislinie graphisch bestimmt.

Oberhalb $12,3^{\circ}$ ist in Berührung mit seiner wäßrigen Lösung nur das Tetrahydrat beständig. Die Versuche zeigen ferner eindeutig, daß der Umwandlungspunkt des Tetrahydrats in das Dihydrat bei $+76,5^{\circ}$ liegt, und nicht wie ÉTARD¹⁾ angibt, bei 72° , oder MEYERHOFFER bei 78° oder endlich KREMANN und NOSS²⁾ bei $65,2^{\circ}$. Der gefundene Kochpunkt von $117,5^{\circ}$ der gesättigten Lösung stimmt mit dem von KREMANN und NOSS angegebenen überein. Die flüssige Phase enthielt bei dieser Temperatur $50,4\%$ FeCl_2 .

Die Untersuchungen wurden mit dankenswerter Unterstützung der Liebiggesellschaft durchgeführt.

¹⁾ ÉTARD, Ann. chim. phys. (7) 2 (1894), 1213.

²⁾ R. KREMANN u. F. NOSS, M. 33 (1912), 537.

Darmstadt, Chemisch-Technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. September 1928.

Berichtigung

zu der Arbeit R. FRICKE in Band 172, S. 234, „Lösungsgleichgewichte von kristallisiertem Zinkhydroxyd mit Natronlauge“.

In der Berechnung des Dampfdruckes des rhombisch kristallisierten Zinkhydroxydes für die „Zufügung bei der Korrektur“ auf S. 241 der Arbeit ist insofern ein Fehler unterlaufen, als vergessen wurde, die Kondensationswärme des Wassers mit einzusetzen. Tut man das, so ist der Wasserdampfdruck dieses stabilsten Zinkhydroxydes bei 50° immer noch höher, als der des Wassers bei der gleichen Temperatur, aber nur noch um rund 100 mm Hg.

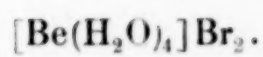
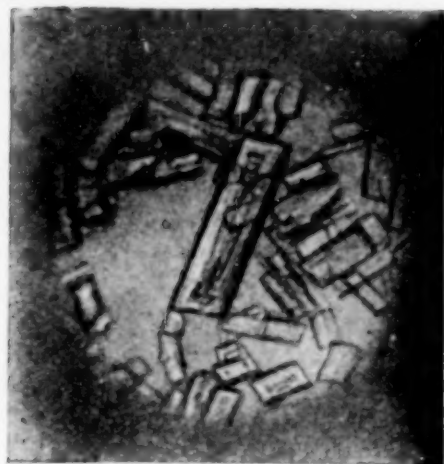
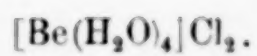
Auf das Versehen machte mich Herr G. F. HÜTTIG, Prag, in lebenswürdiger Weise aufmerksam.

Weiter muß es am Schluß der „Zufügung“ heißen: SKALIJS statt SHALIJS und S. 251 statt 551.

Berichtigung

zu der Arbeit E. POSNER in Band 174, S. 290, „Quantitative Bestimmung von Kohlenwasserstoffdämpfen in der Luft durch aktive Kohle“.

Auf Seite 290 des Bandes 174 in Zeile 5 von unten muß es statt 2,5 mg 2,5 g lauten.



Figur 2.

V. ČUPR und H. ŠALANSKÝ

Verlag von Leopold Voss in Leipzig